DIE SYNTHESE METALLHALTIGER SPIROHETEROCYCLEN DURCH UMSETZUNG NEUARTIGER TETRATERTIÄRER ORGANOPHOSPHINE UND -ARSINE MIT METALLCARBONYLEN UND METALLNITROSYLCARBONYLEN

---

von

Karlheinz Dorn

aus Nürnberg

1966

1966 D 270

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535727_0032

DIE SYNTHESE METALLHALTIGER SPIROHETEROCYCLEN DURCH UMSETZUNG NEUARTIGER TETRATERTIÄRER ORGANOPHOSPHINE UND -ARSINE MIT METALLCARBONYLEN UND METALLNITROSYLCARBONYLEN

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen - Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Karlheinz Dorn
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt von der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität

Erlangen - Nürnberg

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN

Tag der mündlichen Prüfung: 23. November 1966

Dekan: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. Behrens

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. K. Brodersen

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Universität Erlangen - Nürnberg unter Leitung von Herrn Professor Dr.-Ing. H. Behrens und Herrn Dr. J. Ellermann durchgeführt.

Herrn Dr. J. Ellermann möchte ich an dieser Stelle für das Thema dieser Arbeit, für vielfache Anregungen und Ratschläge, die Diskussion der IR-Spektren und sein mir stets entgegengebrachtes Vertrauen danken.

Herrn Professor Dr.-Ing. H. Behrens schulde ich besonderen Dank für das meiner Arbeit jederzeit entgegengebrachte Interesse und für die großzügige finanzielle Unterstützung.

M e i n e n E l t e r n

INHALTSVERZEICHNIS

Seite

ALLGEMEINER TEIL.....1
Einleitung.....1
I. Die tetratertiären Phosphine und Arsine.....2
1. Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan und Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan.....2
2. Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan.....3
3. IR-Spektren.....4
II. Spiroheterocyclische Metallverbindungen.....9
1. Eisenhaltige Spiroheterocyclen.....10
a) Umsetzung von Eisendinitrosyldicarbonyl mit Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan und Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan.....10
b) Umsetzung von Eisendinitrosyldicarbonyl mit Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan.....11
c) IR-Spektren und Strukturen.....12
2. Kobalthaltige Spiroheterocyclen.....15
a) Umsetzung von Kobaltnitrosyltricarbonyl mit Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan und Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan.....15
b) Umsetzung von Kobaltnitrosyltricarbonyl mit Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan.....16
c) IR-Spektren und Strukturen.....18
3. Nickelhaltige Spiroheterocyclen.....19
a) Umsetzung von Nickeltetracarbonyl mit Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan und Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan.....19
b) Umsetzung von Nickeltetracarbonyl mit Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan.....20
c) IR-Spektren und Strukturen.....21
4. Chrom-, molybdän- und wolframhaltige Spiroheterocyclen.....23
a) Umsetzung von Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl mit Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan und Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan.....24
b) Umsetzung von Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl mit Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan.....26
c) IR-Spektren und Strukturen.....28

Seite

EXPERIMENTELLER TEIL.....33
Allgemeine Vorbemerkungen.....33
1. Arbeitsmethodik.....33
2. Darstellung der Ausgangssubstanzen.....33
3. Bemerkungen zur Analyse.....34
4. Bemerkung zu den Messungen.....34
I. Darstellung tetratertiärer Phosphine und Arsine.....35
1. Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan.....35
2. Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan.....36
II. Über spiroheterocyclische Metallverbindungen.....37
1. Darstellung eisenhaltiger Spiroheterocyclen.....37
a) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,3,9,9 - tetranitrosyl - 2,4,8,10 - tetraphospha - 3,9 - diferra - spiro[5,5]undecan.....37
b) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,3,9,9 - tetranitrosyl - 2,4,8,10 - tetraarsa - 3,9 - diferra - spiro[5,5]undecan.....38
c) 1,1,3,3,5,5,7,7 - Octaphenyl - 2,2,6,6 - tetranitrosyl - 1,3,5,7 - tetraphospha - 2,6 - diferra - 4 stanna - spiro[3,3]heptan.....38
2. Darstellung kobalthaltiger Spiroheterocyclen.....39
a) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,9 - dinitrosyl - 3,9 - dicarbonyl - 2,4,8,10 - tetraphospha - 3,9 - dikobalta - spiro[5,5]undecan.....39
b) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,9 - dinitrosyl - 3,9 - dicarbonyl - 2,4,8,10 - tetraarsa-3,9 - dikobalta - spiro[5,5]undecan.....40
c) 1,1,3,3,5,5,7,7 - Octaphenyl - 2,6 - dinitrosyl - 2,6 - dicarbonyl - 1,3,5,7 - tetraphospha-2,6 - dikobalta - 4 - stanna - spiro[3,3]heptan.....40
3. Darstellung nickelhaltiger Spiroheterocyclen.....41
a) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,3,9,9 - tetracarbonyl - 2,4,8,10 - tetraphospha - 3,9 - diniccela - spiro[5,5]undecan.....41
b) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,3,9,9 - tetracarbonyl - 2,4,8,10 - tetraarsa - 3,9 - diniccela - spiro[5,5]undecan.....42
c) 1,1,3,3,5,5,7,7 - Octaphenyl - 2,2,6,6 - tetracarbonyl - 1,3,5,7 - tetraphospha - 2,6 - diniccela - 4 - stanna - spiro[3,3]heptan.....42

Seite

4. Darstellung chrom-, molybdän- und wolframhaltiger Spiroheterocyclen.....43
a) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,3,3,3,9,9,9,9 - octacarbonyl - 2,4,8,10 - tetraphospha - 3,9 - dichroma - spiro[5,5]undecan.....43
b) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,3,3,3,9,9,9,9 - octacarbonyl - 2,4,8,10 - tetraphospha - 3,9 - dimolybdäna - spiro[5,5]undecan.....44
c) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,3,3,3,9,9,9,9 - octacarbonyl - 2,4,8,10 - tetraphospha - 3,9 - diwolframa - spiro[5,5]undecan.....44
d) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,3,3,3,9,9,9,9 - octacarbonyl - 2,4,8,10 - tetraarsa - 3,9 - dichroma - spiro[5,5]undecan.....45
e) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,3,3,3,9,9,9,9 - octacarbonyl - 2,4,8,10 - tetraarsa - 3,9 - dimolybdäna - spiro[5,5]undecan.....46
f) 4,4 - Bis(diphenylarsinomethyl) - 2,2,6,6 - tetraphenyl - 1,1,1,1 - tetracarbonyl - 2,6 - diarsa - 1 - wolframa - cyclohexan.....46
g) 1,1,3,3,5,5,7,7 - Octaphenyl - 2,2,2,2,6,6,6,6 - dichroma - 4 - stanna - spiro[3,3]heptan.....47
h) 1,1,3,3,5,5,7,7 - Octaphenyl - 2,2,2,2,6,6,6,6 - octacarbonyl - 1,3,5,7 - tetraphospha - 2,6 - dimolybdäna - 4 - stanna - spiro[3,3]heptan.....48
i) 1,1,3,3,5,5,7,7 - Octaphenyl - 2,2,2,2,6,6,6,6 - octacarbonyl - 1,3,5,7 - tetraphospha - 2,6 - diwolframa - 4 - stanna - spiro[3,3]heptan.....48
ZUSAMMENFASSUNG.....50

A L L G E M E I N E R T E I L

Einleitung

In der letzten Zeit wurde über die Darstellung von di-, tri- und tetratertiären Alkyl- und Arylphosphinen bzw. -arsinen ($R_2P-(CH_2)_n-PR_2$, $H_3C-C(CH_2PR_2)_3$, $P(o-C_6H_4PR_2)_3$, $o-C_6H_4[As(CH_3)_2]_2$, $H_3C-As[C_3H_7-As(CH_3)_2]_2$; R = Alkyl oder Aryl, n = 1-5) und ihr komplexchemisches Verhalten berichtet [1-10]. Sie wirken als zwei-, drei- und vierzähnige Liganden und streben allgemein danach, ihre maximale Koordinationsfähigkeit an nur einem Koordinationszentrum (Metallatom oder -ion) zu erreichen. Auf diese Weise entstehen mono-, bi- und tricyclische Ringsysteme, die über das gemeinsame Koordinationszentrum miteinander verbunden sind.

Es erschien nun von besonderem Interesse solche tetratertiären Phosphine und Arsine zu synthetisieren, die aus räumlichen Gründen zur Entfaltung ihrer maximalen Koordinationsfähigkeit mindestens zwei Koordinationszentren benötigen. In der vorliegenden Arbeit wird über die Darstellung von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan [11] und Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan [12] berichtet.

---

1) J.Chatt u. R.G.Hayter, J.chem.Soc. (London) 1961, 773.
2) W.Hewertson u. H.R.Watson, J.chem.Soc. (London) 1962, 1490 u. die dort cit. Lit..
3) K.Issleib u. D.W.Müller, Chem.Ber. 92, 3175 (1959).
4) J.Chatt u. H.R.Watson, J.chem.Soc. (London) 1961, 4980.
5) L.M.Venanzi, Angew.Chem. 76,621 (1964) u. die dort cit. Lit.
6) T.E.W.Howell, S.A.J.Pratt u. L.M.Venanzi, J.chem.Soc. (London) 1961, 3167.
7) J.G.Hartley, L.M.Venanzi u. D.C.Goodall, J.chem.Soc. (London) 1963, 3930.
8) G.A.Barclay, R.S.Nyholm u. R.V.Varish, J.chem.Soc. (London) 1961, 4433.
9) J.Chatt, F.A.Hart u. H.R.Watson, J.chem.Soc. (London) 1962, 2537.
10) T.M.Dunn, R.S.Nyholm u. S.Yamada, J.chem.Soc. (London) 1962, 1564.
11) J.Ellermann u. K.Dorn, Chem.Ber. 99, 653 (1966).
12) J.Ellermann u. K.Dorn, unveröffentlichte Ergebnisse.

Auf Grund ihrer tetraedrischen Neopentangerüste wirken sie als zweimal zweizähnige Liganden und ermöglichen durch Umsetzung mit Metallnitrosylcarbonylen und Metallcarbonylen die Synthese homöopolarer, metallhaltiger Spiroheterocyclen. Verwendet man an Stelle der genannten Neopentanderivate Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan [13], so gelangt man schließlich zu homöopolaren Spiroheterocyclen, die sich nur aus anorganischen Elementen aufbauen.

I. Die tetratertiären Phosphine und Arsine

1. Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan und Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan

Zur Darstellung von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan [11] und Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan [12] werden zunächst Triphenylphosphin bzw. -arsin mit Natrium in flüssigem Ammoniak zu Natriumdiphenylphosphid bzw. -arsenid umgesetzt:

$$X(C_6H_5)_3 + 2\ Na \xrightarrow{fl.NH_3} NaX(C_6H_5)_2 + NaC_6H_5 \qquad (1)$$

(X=P,As)

Das gleichzeitig gebildete Phenylnatrium unterliegt in flüssigem Ammoniak weitgehend der Ammonolyse [14] zu Natriumamid und Benzol:

$$NaC_6H_5 + NH_3 \longrightarrow NaNH_2 + C_6H_6 \qquad (2)$$

---

13) H.Schumann, H.Köpf und M.Schmidt, J.Organometal.Chem. 2, 159 (1964).

14) C.B.Wooster und N.W.Mitchell, J.Amer.chem.Soc. 52 688 (1930).

Durch Zusatz von Ammoniumbromid werden bevorzugt [2] die unerwünschten Nebenprodukte Natriumphenyl und Natriumamid zersetzt:

$$NaNH_2 + NH_4Br \longrightarrow NaBr + 2\ NH_3 \quad (3)$$

$$NaC_6H_5 + NH_4Br \longrightarrow NaBr + NH_3 + C_6H_6 \quad (4)$$

Anschließend wird das in flüssigem Ammoniak teilweise gelöste Natriumdiphenylphosphid (bzw. -arsenid) mit in Tetrahydrofuran (THF) gelöstem Pentaerythrittetrabromid [15] umgesetzt:

$$4\ NaX(C_6H_5)_2 + C(CH_2Br)_4 \longrightarrow C\left[CH_2X(C_6H_5)_2\right]_4 + 4\ NaBr \quad (5)$$

(X=P,As)

Zur Erhöhung der Ausbeute führt man die Reaktion in siedendem THF zu Ende und isoliert das gebildete Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan bzw. Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan aus der ätherischen Phase. Molekulargewichtsbestimmungen und Totalanalyse beweisen die Zusammensetzung der Verbindungen.

2. Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan

Das von H.Schumann, H.Köpf und M.Schmidt [13] im Rahmen ihrer Untersuchungen über Zinn-Phosphor-Bindungen entsprechend:

$$SnCl_4 + 4\ HP(C_6H_5)_2 \longrightarrow Sn\left[P(C_6H_5)_2\right]_4 + 4\ HCl \quad (6)$$

$$4\ HCl + 4\ N(C_2H_5)_3 \longrightarrow 4\left[HN(C_2H_5)_3\right]Cl \quad (7)$$

$$SnCl_4 + 4\ HP(C_6H_5)_2 + 4\ N(C_2H_5)_3 \longrightarrow Sn\left[P(C_6H_5)_2\right]_4 + 4\left[HN(C_2H_5)_3\right]Cl \quad (8)$$

dargestellte Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan schien wegen seines tetraedrisch koordinierten Zinnatoms sowohl zur Synthese anorganischer Spiroheterocyclen, als auch wegen des fehlenden Neopentangerüstes zu ergänzenden Strukturuntersuchungen im langwelligen IR-Gebiet besonders geeignet.

---

15) H.B.Schurink, W.H.Carothers u. W.L.Mc Ewen, Org.Syntheses Coll.Vol. 2, 476 (1948).

3. IR-Spektren

Die IR-Spektren von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan, Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan und Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan wurden, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, im Bereich von 3200 - 250 cm^{-1} vollständig vermessen und zugeordnet. Auf diese Weise lassen sich dann nach Umsetzung der genannten Liganden mit Metallnitrosyl-carbonylen bzw. -carbonylen zu metallhaltigen Spiroheterocyclen die Schwingungen der mit CO und NO koordinierten Metalle für Strukturuntersuchungen aussondern. Im Bereich von 3200 - 700 cm^{-1} wurden die Substanzen fest in KBr und von 700 - 200 cm^{-1} in Nujol-Suspension aufgenommen. Bandenaufspaltungen infolge von Kristalleffekten können deshalb nicht ausgeschlossen werden.

Um die sehr bandenreichen IR-Spektren der genannten Verbindungen einigermaßen sicher zuordnen zu können, wurden Vergleiche mit den bereits seit längerer Zeit eindeutig charakterisierten Spektren von Chlor- und Brombenzol [16] angestellt, da Chlor und Brom in der Masse dem Phosphor und Arsen ähnlich sind. Berücksichtigt man weiterhin die Tatsache, daß durch die Bindung eines zweiten Phenylkerns an Phosphor oder Arsen es nur zu geringfügigen Bandenaufspaltungen kommen kann, so lassen sich relativ eindeutig $\nu_{1\text{-}5}CH$, $\nu_{1\text{-}6}CC$, $\delta_{1\text{-}5}CH$, $\gamma_{1\text{-}5}CH$, $\gamma_{1\text{-}2}R$, δR, $\nu_{1\text{-}3}X\text{-}C_6H_5$ und $\delta X(C_6H_5)_2$ (X=P,As) festlegen. Dies gilt auch für die oft intensitätsschwachen aber charakteristischen Kombinationstöne. Die verbleibenden Absorptionen müssen dann den $C(CH_2P)_4$- bzw. $C(CH_2As)_4$-Gerüsten zugesprochen werden. Sie lassen sich durch Vergleich mit den IR-Spektren von Neopentan [17], $C(CH_2Cl)_4$ und $C(CH_2Br)_4$ weitgehend zuordnen. Stellt man die IR-Spektren von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan und Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan gegenüber, so lassen sich auch auf diese Weise die Schwingungen der Neopentylgruppe leicht aussondern. Das Spektrum des Tetrakis-(diphenylphosphino)-stannans enthält dafür zwei Absorptionen,

---

16) D.H.Wiffen, J.chem.Soc. (London) 1956, 1350.

17) R.G.Snyder u. J.H.Schachtschneider, Spectrochim.Acta 21, 169 (1965).

Tabelle 1

Zuordnung	$C(CH_2PR'_2)_4$	$C(CH_2AsR'_2)_4$	$Sn(PR'_2)_4$
ν_5CH	3075 st	3075 mSch	3068 m
ν_4CH	3060 st	3065 st	3050 s-m
ν_3CH	3033 m	3017 m	3026 s
ν_2CH	3018 m	3003 m	3002 s
ν_1CH	3005 m	2990 mSch	2986 s
$\nu_{as}CH_2$	2950 s 2927 m	2955 m	
ν_sCH_2	2898 m 2870 Sch	2900 m	
$\gamma_5CH+\gamma_4CH$	1970 Sch 1953 m b	1969 Sch 1953 s-m	1964 ss 1948 ss
$\gamma_4CH+\gamma_3CH$	1899 Sch 1879 m b	1900 Sch 1885 s-m b 1873 s-m	1893 s b 1870 s
$\gamma_4CH+\gamma_2CH$	1826 Sch 1812 m b	1829 Sch 1813 m b	1814 ss b 1798 ss
$\gamma_3CH+\gamma_2CH$	1774 Sch 1768 Sch b 1759 s-m	1775 ss 1765 ss b 1755 ss	1745 ss b 1728 ss
$\gamma_3CH+\gamma_1CH$	1661 1653 1645 m,b 1636	1657 s-m 1640 Sch b	1669 ss 1658 ss b 1650 ss 1643 ss
Ringpulsat. $+\delta R$	1618 m,b	1618 ss	1615 ss
ν_6CC	1585 m	1578 m	1580 s-m
ν_5CC	1570 m	1575 mSch	1566 s-m
$\gamma_2R+\gamma_2CH$	1545 s	1545 s	1549 ss
ν_4CC	1481 st	1483 m-st 1473 Sch	1477 m 1470 Sch
ν_3CC	1433 sst	1435 Sch 1433 sst	1435 Sch 1430 m
δCH_2(sciss.)	1412 m 1403 m-st	1410 st	

Fortsetzung Tabelle 1

Zuordnung	$C(CH_2PR'_2)_4$	$C(CH_2AsR'_2)_4$	$Sn(PR'_2)_4$
$\gamma_5 CH + \gamma_1 R$	1385 s-m	1385 s	1397 s
$\nu_2 CC$	1331 m	1329 m	1326 s-m
$\delta_5 CH$	1304 m 1293 Sch	1308 m	1307 s-m 1297 Sch
$\gamma\ CH_2$(wag.)	1282 s-m 1272 m	1272 s-m 1253 m	
$\tau\ CH_2$(twist.)	1198 s	1188 Sch	
$\delta_4 CH$	1184 m	1180 s-m	1185 s-m
γ X-C_6H_5 + $\gamma_2 R$	1173 s		1173 s
$\delta_3 CH$	1158 m	1160 s-m	1162 s-m
ν_1X-C_6H_5	1112 Sch 1103 Sch 1093 st	1100 ss 1080 m-st 1073 m	1089 s-m 1078 s-m
$\delta_2 CH$	1068 st	1066 m	1067 m
$\nu CC_4/\varsigma CH_2$	1050 m	978 m-st 973 m	
$\delta_1 CH$	1026 st	1026 m-st 1024 Sch	1024 m
$\nu_1 CC$ (Ringpulsat.)	999 m-st	999 m-st	999 m-st 996 Sch
$\gamma_5 CH$	989 Sch	988 s	988 s
$\gamma_4 CH$	969 s-m	überlagert v. $\nu CC_4/\varsigma CH_2$	976 ss
$\gamma_3 CH$	913 s-m	912 Sch 908 s	921 s-m 918 Sch
$\nu_4 CC - \delta R$	862 Sch		862 s
$\gamma_2 CH$	848 Sch 841 s-m	842 s-m	849 s
$\nu CC_4/\varsigma CH_2$	833 Sch 823 m-st	812 m-st 793 m	
$\gamma_1 CH$	748 sst 738 sst	748 sst 733 sst	745 st 736 sst

Fortsetzung Tabelle 1

Zuordnung	$C(CH_2PR'_2)_4$	$C(CH_2AsR'_2)_4$	$Sn(PR'_2)_4$
$\nu C_{aliph.}P/\varrho CH_2$	730 Sch 721 s-m		
$\gamma_2 R$	698 sst	698 sst	694 sst
$\nu_2 X-C_6H_5$	690 stSch 687 stSch 676 Sch	692 stSch 670 m	691 Sch 675 Sch
$\delta_2 CH-\gamma_1 R$	670 Sch	667 Sch	667 Sch
δR	618 s	618 s	628 Sch 618 s
$\nu C_{aliph.}P/\varrho CH_2$	567 s-m 547 m		
$\nu_3 X-C_6H_5$ $(\nu_{as}PC_2)$	528 sSch 519 sst 511 sstSch		507 st 494 Sch
$\nu C_{aliph.}As$		498 sSch 487 st	
$\gamma X-C_6H_5$	478 m 468 m	458 st	458 st 447 Sch
$\delta (CC)_{aliph.}P$	451 s-m 442 s-m		
$\nu_3 X-C_6H_5$ $(\nu_s PC_2)$	419 Sch 416 s-m		411 Sch 407 s-m
$\gamma_1 R$	397 s-m	403 s 389 s-m	395 s-m
$\delta (CC)_{aliph.}As$		336 s-m	
und			
$\nu_3 X-C_6H_5$ $(\nu_{as}u.\nu_s AsC_2)$		314 m 296 m	
νSnP_2 (A_1)			312 m
νSnP_2 (F_2)			264 m-st,b

Fortsetzung Tabelle 1

Zuordnung	$C(CH_2PR'_2)_4$	$C(CH_2AsR'_2)_4$	$Sn(PR'_2)_4$
$\delta C_{aliph.}XC_{arom.}$	314 s,b	286 s	
$\delta_{as}X(C_6H_5)_2$	269 s	270 s	295 s
$\delta_{s}X(C_6H_5)_2$	257 s 247 s	257 s 251 s	257 s 248 s

Abkürzungen

Intensitäten : ss = sehr schwach; s = schwach; m = mittel;
st = stark; sst = sehr stark; Sch = Schulter;
b = breit

Schwingungsarten :

ν = Valenzschwingung

δ = Deformationsschwingung (in plane)

γ = Deformationsschwingung (out of plane)

R = Ringdeformationsschwingung

τ = Deformationsschwingung (twisting)

ϱ = Deformationsschwingung (rocking)

Substituenten : X = P,As; R' = C_6H_5

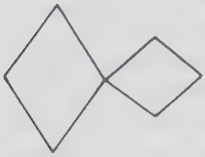
die den Phosphor-Zinn-Valenzschwingungen [18)19)] entsprechen.

---

18) R.C.Poller, Spectrochim.Acta 1966, 938.
19) R.E.Hester u. K.Jones, Chem.Comm. 1966, 317.

II. Spiroheterocyclische Metallverbindungen

Unter Spiranen versteht man bi- oder mehrcyclische Ringsysteme mit tetraedrischen Verknüpfungsstellen, deren einzelne Ringe zueinander senkrecht stehen. Enthalten diese Ringe wie im Falle des Spiro[3,3]-heptans (Abb.I) bzw. Spiro[5,5]undecans (Abb.II) nur Kohlenstoffatome, so spricht man von carbo- oder isocyclischen Spiranen, sind in ihnen Kohlenstoffatome



(I)

(II)

durch andere Elemente ersetzt, so nennt man sie Spiroheterocyclen. Von den beiden Ringsystemen sind bis jetzt vorwiegend Spiroheterocyclen mit nichtmetallischen Elementen bekannt [20-24]. Zu metallhaltigen, homöopolaren heterocyclischen Spiroundecan- bzw. Spiroheptansystemen gelangt man durch Umsetzung der genannten tetratertiären Phosphin- und Arsinliganden mit Metallnitrosylcarbonylen und Metallcarbonylen.

---

20) S.C.Sirka, F.L.Voelz u. F.F.Cleveland, J.chem.Phys. 23, 1684 (1955).

21) K.Lienhard u. F.G.Rocnow, Z.anorg.allg.Chem. 331, 316 (1964).

22) M.F.Sostakovskij et. al., Z.obsc.Chim. 35, 1759 (1965).

23) L.Friedmann, Union Carbid Corp. US Pat. 3141032 (1964).

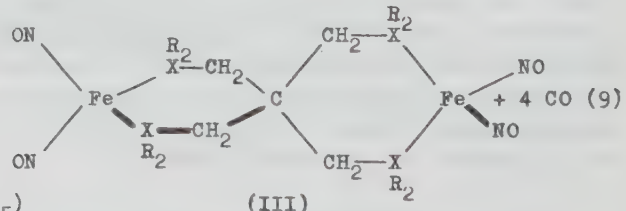
24) R.Rätz u. A.D.Bliss, J.Heterocyclic Chem. 3, 14; 20 (1966).

1. Eisenhaltige Spiroheterocyclen

a) Umsetzung von Eisendinitrosyldicarbonyl mit Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan und Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan

Für die Darstellung von metallhaltigen Spiroheterocyclen mit den genannten Liganden schien besonders Eisendinitrosyldicarbonyl, $Fe(NO)_2(CO)_2$, geeignet, da in ihm schon bei Raumtemperatur relativ leicht zwei Moleküle CO durch Organophosphin- bzw. -arsinderivate [25] substituierbar sind. Erwärmt man überschüssiges $Fe(NO)_2(CO)_2$ mit Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan [26], $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$, bzw. Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan [12], $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$, in Benzol gelöst, im Einschlußrohr 3-4 Tage auf 47° (Zersetzungstemperatur $Fe(NO)_2(CO)_2$: 50°), so entstehen unter Freisetzung von annähernd 2 Mol CO/Mol umgesetztes $Fe(NO)_2(CO)_2$ in nahezu quantitativer Ausbeute 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,3,9,9 - tetranitrosyl-2,4,8,10 - tetraphospha (bzw. -arsa) - 3,9 - diferra - spiro[5,5]undecan (III) in Form dunkelroter, nadelförmiger Kristalle:

$$2\ Fe(NO)_2(CO)_2 + C(CH_2XR_2)_2 \xrightarrow[\text{Benzol}]{47^\circ}$$



(X=P,As; R=C_6H_5) (III)

Analyse und Molekulargewichtsbestimmungen bestätigen die angegebenen Formeln (III). Leitfähigkeitsmessungen (für X=P) zeigen, daß diese Verbindungstypen nicht leitend sind. Der zu erwartende Diamagnetismus wurde für X = As nachgewiesen [27].

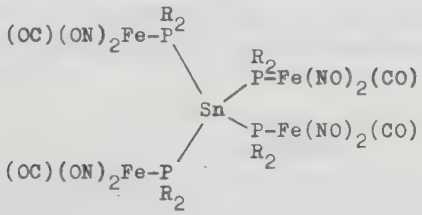
---

25) L.Malatesta u. A.Araneo, J.chem.Soc. (London) 1957, 3803.
26) J.Ellermann u. K.Dorn, Z.Naturforschg. 20b, 920 (1965).
27) H.P.Fritz u. K.E.Schwarzhans, J.Organometal.Chem. 1, 208 (1964).

b) Umsetzung von Eisendinitrosylcarbonyl mit Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan

Setzt man entsprechend den oben genannten Reaktionsbedingungen überschüssiges $Fe(NO)_2(CO)_2$ mit Tetrakis-(diphenylphosphino)-stannan [28], $Sn[P(C_6H_5)_2]_4$ um, so entsteht zunächst unter Entwicklung von nur 1 Mol CO/Mol umgesetztes $Fe(NO)_2(CO)_2$ Tetrakis(dinitrosyl-carbonyl-eisen-diphenylphosphino)-stannan (IV):

$$4\ Fe(NO)_2(CO)_2 + Sn(PR_2)_4 \xrightarrow[\text{Benzol}]{47^\circ}$$



$$+ 4\ CO \qquad (10)$$

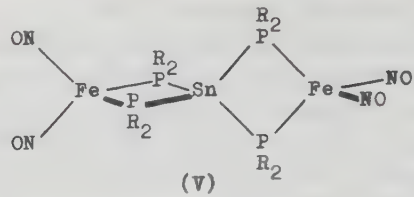
$(R=C_6H_5)$ (IV)

$Sn[P(C_6H_5)_2]_4$ wirkte also in diesem Falle als viermal einzähniger Ligand. Die Verbindung (IV) konnte durch IR-Spektrum und, wie im folgenden geschildert, durch Umsetzung eindeutig charakterisiert werden. Schmilzt man sie nämlich mit weiteren $Sn[P(C_6H_5)_2]_4$ im Molverhältnis 1 : 1 im Einschlußrohr 12 Stunden bei 150°, so entsteht unter Freisetzung von 4 Mol CO/Mol $Sn[P(C_6H_5)_2Fe(NO)_2CO]_4$ in nahezu quantitativer Ausbeute das dunkelrote, kristalline 1,1,3,3,5,5,7,7 - Octaphenyl - 2,2,6,6 - tetranitrosyl - 1,3,5,7 - tetraphospha - 2,6 - diferra - 4 - stanna - spiro[3,3]heptan (V). Ihm kommt auf Grund von Molekulargewichtsbestimmung und Analyse die angegebene Formel zu.

---

28) J.Ellermann u. K.Dorn, unveröffentlichte Arbeiten.

$$Sn\left[(PR_2)Fe(NO)_2CO\right]_4 + Sn(PR_2)_4 \xrightarrow[\text{Schmelze}]{150^\circ}$$



$$+ 4\ CO \qquad (11)$$

$(R=C_6H_5)$. (V)

c) IR-Spektren und Strukturen

Erwartungsgemäß zeigen die IR-Spektren der eisenhaltigen Spiroheterocyclen im Bereich von 3200 - 250 cm^{-1} neben den weitgehend lagekonstanten Absorptionen des Liganden (Tabelle 1) zusätzlich die durch die $Fe(NO)_2$-Gruppen bedingten Frequenzen (Tabelle 2).

Tabelle 2

NO-, FeN-Valenzfrequenzen und Fe-N-O-Deformationsfrequenzen eisenhaltiger Spiroheterocyclen in cm^{-1}.

Zuordnung	Fe-P-Spiroundecan	Fe-As-Spiroundecan	Fe-P-Sn-Spiroheptan
ν NO *	1727 st (A_1)	1735 Sch 1726 st (A_1)	1763 s-m (B_2)
	1679 sst(B_2)	1685 Sch 1677 sst(B_2)	1740 m (E)
ν FeN **	723 m	717 s	711 s-m (B_2)
	654 s	656 s	695 m,b (E)
δ Fe-N-O**	683 sst 674 Sch	687 sst 684 sst	662 m-st 654 Sch (B_2) 644 Sch
	593 m-st*** 573 m-st	578 m	592 sst 570 Sch (E) 537 Sch
	464 s-m ?	454 s-m ?	

1) * Aufnahme: in $CHCl_3$ - Lösung

2) ** Aufnahme: in Nujol - Suspension

3) *** vermutlich Ringschwingung

Abkürzungen wie in Tabelle 1

Bei den Ringschlüssen durch das Metall zu den Spiroheterocyclen geht ein Teil der Ligandenabsorptionen, speziell die des Neopentan- oder Zinn-Phosphor-Gerüstes, in die entsprechenden Ringschwingungen über. Dies wird besonders an den $\nu CC_4/\varsigma CH_2$ und den νSnP deutlich, die dadurch nach kürzeren Wellen verschoben werden. Da aber speziell bei den $\nu CC_4/\varsigma CH_2$ diese Verschiebungen nicht mit zusätzlichen π-Bindungsanteilen der betreffenden Bindungen erklärt werden können, muß angenommen werden, daß diese Frequenzverschiebungen auf Grund Hybridisierungsänderungen an den C-, Sn-, P- bzw. As-Atomen erfolgen. Es ist dies auch verständlich wenn man bedenkt, daß durch den Einbau der Metalle die heterocyclischen Spiroundecan- und Spiroheptansysteme gegenüber ihren carbocyclischen Homologen aufgeweitet sind.

Für Strukturuntersuchungen an diesen eisenhaltigen Spiroheterocyclen sind nun weniger die weitgehend lagekonstanten Absorptionen des Ringgerüstes und dessen Phenylsubstituenten geeignet, sondern vielmehr die an das Metall gebundenen NO-Gruppen. Bisher wurden in der Komplexchemie nur die Valenzfrequenzen dieser an das Eisen gebundenen NO-Gruppen für Strukturuntersuchungen ausgewertet. Im folgenden sollen, wie auch aus Tabelle 2 hervorgeht, die FeN-Valenz- und Fe-N-O-Deformationsschwingungen zur Charakterisierung mit herangezogen werden. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß die FeN-Valenz- und die Fe-N-O-Deformationsschwingungen in einem sehr engen Frequenzbereich auftreten und somit Kopplungen zwischen beiden Schwingungsarten gleicher Symmetrierassen möglich sind. Eine νFeN ist daher weder als eine "reine" Valenz- und eine δ Fe-N-O auch nicht als eine reine Deformationsschwingung anzusprechen.

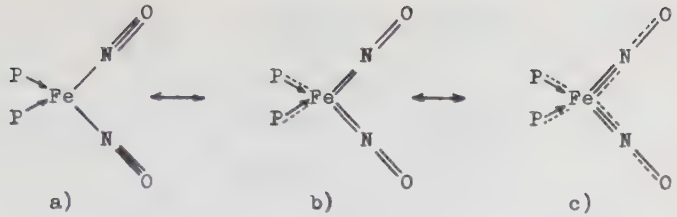
Für die eisenhaltigen <u>Spiroundecansysteme</u> ist zu erwarten, daß die beiden in das Spirangerüst eingebauten $Fe(NO)_2$-Gruppen weder bindungs- noch massenmäßig miteinander koppeln. Demgemäß sollten diese beiden Spirane IR-Spektren zeigen, die denen von $Fe(NO)_2[P(C_6H_5)_3]_2$ und $Fe(NO)_2[As(C_6H_5)_3]_2$ ähnlich sind [25]. Tatsächlich werden diese Übereinstimmungen auch im Bereich der NO-Valenzschwingungen (νNO) festgestellt.

Im langwelligen Bereich der νFeN und δFe-N-O hingegen fehlen derartige Vergleichsmöglichkeiten. Aus den gefundenen Absorptionen und speziell den Intensitätsverhältnissen, auch im langwelligen Gebiet, folgt, daß die $P_2Fe(NO)_2$-Gruppen als isolierte Tetraeder (C_{2v}: $2\nu NO(A_1,B_2)$; $2\nu FeN(A_1,B_2)$; $3\delta Fe\text{-}N\text{-}O(A_1,B_1,B_2)$ in das Ringsystem eingebaut sind, was nur mit den Vorstellungen von einem gewellten, aber nicht ebenen (D_{2d}) Spiroundecansystem in Einklang zu bringen ist.

Wie wesentlich derartige IR-Untersuchungen im langwelligen Bereich (700 - 250 cm^{-1}) sind, zeigt das IR-Spektrum des eisennaltigen Spiroheptans. Während nämlich aus den νNO nicht unbedingt Kopplungseffekte zwischen den beiden $Fe(NO)_2$-Gruppen hervorgehen, folgt dies unmittelbar aus der Anzahl und den Intensitätsverhältnissen der δFe-N-O. Das gefundene IR-Spektrum kann nur dann erklärt werden, wenn man annimmt, daß die beiden Vierringe eben sind und durch das Zinn aufeinander senkrechtstehend verknüpft werden. Die Molekülsymmetrie ist somit D_{2d} $2\nu NO(B_2,E)$; $2\nu FeN(B_2,E)$; $2\delta Fe\text{-}N\text{-}O(B_2,E)$. In Übereinstimmung mit den "Kopplungsvorstellungen" sind die νSn-P gegenüber den Liganden um ca. 120 Wellenzahlen nach kürzeren Wellen verschoben 440/435 m (B_2) und 338 st (E), was neben der Bastardisierungsänderung wohl auf einen erhöhten π-Bindungsanteil der Sn-P-Bindung zurückzuführen ist. Da, wie eingangs schon begründet, diese νSn-P aber bei dem Ringschluß in Ringschwingungen (νSnPFe) übergehen, ist für das ganze Vierringsystem ein erhöhter π-Bindungsanteil anzunehmen. Abschliessend muß festgestellt werden, daß die νFeP allgemein nicht aufgefunden werden konnten, sie liegen vermutlich im Bereich der $X(C_6H_5)_2$-Deformationsschwingungen (X=P,As) oder noch tiefer. Durch den Ringschluß werden in jedem Falle die νNO gegenüber dem unsubstituierten $Fe(NO)_2(CO)_2$ [29] nach langen Wellen, die νFeN nach kurzen Wellen verschoben (mesomere Formen a,b,c).

---

29) W.Hieber u. A.Tengler, Z.Naturforschg. 15b, 441 (1960).



Auf Grund von Bindungsgradabschätzungen [30] kommt der mesomeren Form c das größere Gewicht zu (Bindungsgrad: FeN 2,3; NO 1,7).

2. Kobalthaltige Spiroheterocyclen

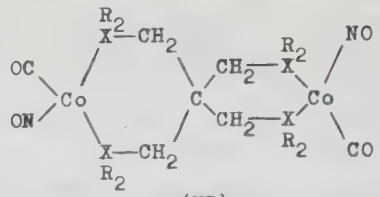
a) Umsetzung von Kobaltnitrosyltricarbonyl mit Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan und Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan.

Während im $Fe(NO)_2(CO)_2$ schon bei Raumtemperatur häufig sämtliche CO durch Organophosphine bzw. -arsine substituierbar sind, können im $Co(NO)(CO)_3$ durch derartige Liganden auf direktem Wege bei Raumtemperatur nur 1 Mol CO und erst bei erhöhter Temperatur 2 Mol CO ersetzt werden [31]. Da weiterhin eine Trisubstitution - auch unter extremen Bedingungen - auf direktem Wege nicht möglich ist und $Co(NO)(CO)_3$ somit auch nur zwei Koordinationsstellen anbietet, erschien es ebenfalls für die Synthese von Spiroheterocyclen besonders geeignet. In Analogie zu obigen Umsetzungen (siehe II,1a) und den genannten Bedingungen lassen sich Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan [26] bzw. Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan [12] auch mit überschüssigem Kobaltnitrosyltricarbonyl unter Ersatz von 2 Mol CO/Mol umgesetztes $Co(NO)(CO)_3$ zu dunkelrotem, kristallinem 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,9 - dinitrosyl - 3,9 - dicarbonyl - 2,4,8,10 - tetraphospha(bzw. -arsa) - 3,9 - dikobalta - spiro[5,5]undecan (VI) umsetzen:

---

30) J.Ellermann, unveröffentlichte Untersuchungen.
31) W.Hieber u. J.Ellermann, Chem.Ber. 96, 1643 (1963).

$$2\ Co(NO)(CO)_3 + C(CH_2XR_2)_4 \xrightarrow[\text{Benzol}]{47^\circ}$$



$$+\ 4\ CO \qquad (12)$$

(VI)

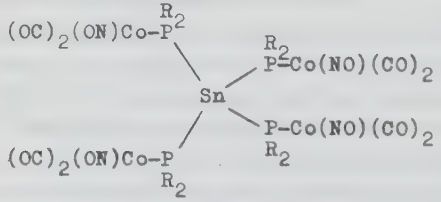
(X=P,As; R=C_6H_5)

Die Formeln werden durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen bestätigt.

b) Umsetzung von Kobaltnitrosyltricarbonyl mit Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan [28]

Ähnlich wie bei der Umsetzung von $Fe(NO)_2(CO)_2$ mit $Sn\left[P(C_6H_5)_2\right]_4$ erfolgt auch im Falle des $Co(NO)(CO)_3$ eine schrittweise Substitution des CO. Entsprechend Gleichung (13) entsteht zunächst das dunkelrote, kristalline Tetrakis(nitrosyl-dicarbonyl-kobalt-diphenylphosphino)-stannan (VII) :

$$4\ Co(NO)(CO)_3 + Sn(PR_2)_4 \xrightarrow[\text{Benzol}]{47^\circ}$$



$$+\ 4\ CO \qquad (13)$$

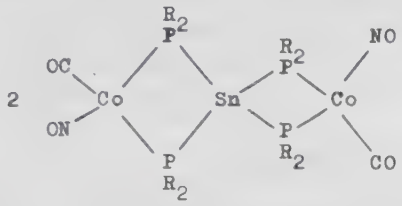
(VII)

(R=C_6H_5)

Bei Zusammenschmelzen des gebildeten Monosubstitutionsproduktes mit weiterem $Sn\left[P(C_6H_5)_2\right]_4$ (Molverhältnis 1 : 1) entsteht im Vakuum unter Entbindung von ca. 4 Mol CO/Mol Monosubstitutionsprodukt (VII) die erwartete, dunkelrote, kristalline, spiroheterocyclische Verbindung, nämlich

1,1,3,3,5,5,7,7 - Octaphenyl - 2,6 - dinitrosyl - 2,6 - dicarbonyl - 1,3,5,7 - tetraphospha - 2,6 dikobalta- 4 - stanna - spiro[3,3]heptan (VIII) :

$$Sn\left[(PR_2)Co(NO)(CO)_2\right]_4 + Sn(PR_2)_4 \xrightarrow[\text{Schmelze}]{150^\circ}$$

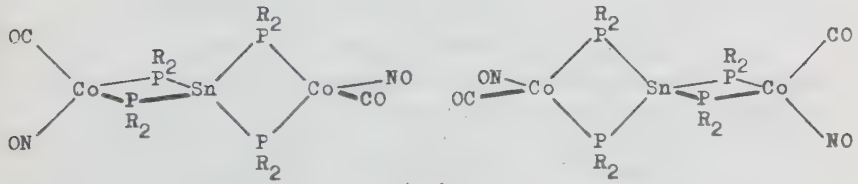


$$+ 4\ CO \qquad (14)$$

$(R=C_6H_5)$ (VIII)

Die Zusammensetzung wurde analytisch bewiesen jedoch konnte eine Molekulargewichtsbestimmung infolge schlechter Löslichkeit der Substanz in den gebrauchlichen organischen Lösungsmitteln nicht durchgeführt werden.

Da in dieser spirocyclischen Verbindung am Kobalt zwei verschiedene Substituenten, nämlich CO und NO, gebunden sind, können zwei Spiegelbildisomere (Abb.IX) erwartet werden.



(IX)

$(R=C_6H_5)$

Diese sollten auf Grund der Molekülasymmetrie optische Aktivität zeigen. Eine Trennung in optische Antipoden war bis jetzt nicht möglich. Versuche die optische Aktivität durch Drehwertsmessungen wenigstens qualitativ nachzuweisen scheiterten an der begrenzten Löslichkeit der Substanz.

c) IR-Spektren und Strukturen

Für die Strukturuntersuchungen an den kobalthaltigen Spiroheterocyclen sollen auch hier nur die Absorptionen der Co(NO)(CO) - Gruppen betrachtet werden, da die Schwingungen der spiroheterocyclischen Ringsysteme, wie in Kapitel II,1c eingehend erläutert, vollkommen analog sind und relativ wenige Strukturaussagen ermöglichen. Aus dem Auftreten (Tabelle 3) von jeweils nur einer CO-,

Tabelle 3

NO-, CO-, CoN-, CoC-Valenzfrequenzen und Co-N-O-, Co-C-O-Deformationsfrequenzen kobalthaltiger Spiroheterocyclen in cm^{-1}.

Zuordnung	Co-P-Spiro-undecan	Co-As-Spiro-undecan	Co-P-Sn-Spiro-undecan
ν CO*	1965 st (A')	1958 st (A')	1964 st (A)
			1948 sst (B)
ν NO*	1714 st (A')	1720 st (A')	1732 sst (B)
			1717 st (A)
ν CoN**	683 m (A')	679 st (A')	692 s
			654 s
δ Co-N-O**	596 m (A') 586 m	596 m (A') 578 ss	587 m (B)
	542 m-st(A")	533 m (A")	549 s-m (A)
ν CoC**	438 m (A')	453 s-mSch(A')	450 s-m
δ Co-C-O**	504 st (A') 492 Sch	500 m (A')	519 m 510 m (B)
	352 m (A")	358 m-st(A")	von SnP überdeckt?

Abkürzungen wie in Tabelle 1

*Aufnahme : $CHCl_3$ - Lösung

**Aufnahme : Nujol - Suspension

NO-, CoN-, CoC-Valenzschwingung und je zwei Co-N-O- und Co-C-O-Deformationsschwingungen (A',A'') folgt für die Heterospiroundecansysteme eine Struktur mit gewellten Ringen in denen die $P_2Co(CO)(NO)$-Tetraeder (Punktgruppe C_s)

wieder nicht miteinander koppeln. Beim Heterospiroheptansystem hingegen können diesmal schon aus dem Auftreten von jeweils zwei CO- und NO-Valenzfrequenzen (Rassen A, B) Kopplungseffekte zwischen den beiden in das Ringsystem eingebauten Co(NO)(CO)-Gruppen abgelesen werden. Symmetriebetrachtungen [29] für das gesamte Molekül (Punktgruppe C_2) ergeben, daß das IR-Spektrum nur mit einer Struktur zweier ebener aufeinander senkrecht stehender Vierringe zu vereinbaren ist.

Die CO- und NO-Valenzschwingungen sind erwartungsgemäß für alle kobalthaltigen Spiroheterocyclen gegenüber dem $Co(NO)(CO)_3$ nach langen, die CoN- und CoC-Valenzschwingungen dementsprechend nach kurzen Wellen verschoben. Auch die Deformationsschwingungen zeigen eine geringfügige Verschiebung nach kurzen Wellen. Da die CoN-, CoC-Valenz- und die Co-N-O- sowie Co-C-O- Deformationsschwingungen in einem sehr engen Frequenzbereich auftreten, sind Kopplungseffekte zwischen beiden Schwingungsarten gleicher Symmetrierassen möglich.

3. Nickelhaltige Spiroheterocyclen

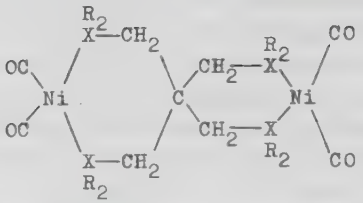
a) Umsetzung von Nickeltetracarbonyl mit Tetrakis-(diphenylphosphinomethyl)-methan und Tetrakis-(diphenylarsinomethyl)-methan

Auch im Nickeltetracarbonyl, $Ni(CO)_4$, können ähnlich wie beim $Co(NO)(CO)_3$ durch Phosphin- bzw. Arsintypliganden, auf direktem Wege, zumindest bei Raumtemperatur maximal nur 2 Mol CO/Mol $Ni(CO)_4$ ersetzt werden. Es ist daher unter diesen Reaktionsbedingungen ebenfalls zur Synthese metallhaltiger Spiroheterocyclen geeignet. Setzt man nun überschüssiges Nickeltetracarbonyl mit Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan [32] bzw. Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan [12] in Benzol bei Raumtemperatur um, so entsteht in ca. 15 Stunden unter Eliminierung von 2 Mol CO/Mol $Ni(CO)_4$ das jeweils farblose, kristalline 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,3,9,9 - tetracarbonyl - 2,4,8,10 - tetraphospha(bzw. - arsa) - 3,9 - diniccela - spiro[5,5]undecan (X) :

---

32) J.Ellermann u. K.Dorn, Angew.Chem. 78, 547 (1966).

$$2\ Ni(CO)_4 + C(CH_2XR_2)_4 \xrightarrow[\text{Benzol}]{RT}$$



$$+\ 4\ CO \qquad (14)$$

(X)

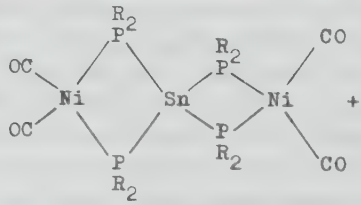
(X=P,As; R=C_6H_5; RT=Raumtemperatur)

Zusammensetzung und Formeln werden durch Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen gesichert. Der zu erwartende Diamagnetismus wurde für X = As nachgewiesen [27].

b) Umsetzung von Nickeltetracarbonyl mit Tetrakis-(dipnenylphosphino)-stannan [28]

Analog setzen sich Nickeltetracarbonyl und Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan, $Sn[P(C_6H_5)_2]_4$, zu 1,1,3,3-5,5,7,7 - Octaphenyl - 2,2,6,6 - tetracarbonyl - 1,3,5,7 - tetraphospha - 2,6 - diniccela - 4 - stanna - spiro[3,3]-heptan (XI) um :

$$2\ Ni(CO)_4 + Sn(PR_2)_4 \xrightarrow[\text{Benzol}]{RT}$$



$$+\ 4\ CO \qquad (15)$$

(XI)

(R=C_6H_5; RT=Raumtemperatur)

Die grünliche Substanz fällt dabei in würfelförmigen Kristallen an. Sie erweist sich auf Grund ihres Molekulargewichtes als monomer.

c) IR-Spektren und Strukturen

Da die $Ni(CO)_2$-Gruppe mit der $Fe(NO)_2$-Gruppe nicht nur isoelektronisch sondern auch isoster ist, können für die nickelhaltigen Spiroheterocyclen ähnliche IR-Spektren und damit ähnliche Strukturen wie für die eisenhaltigen Spiroderivate erwartet werden. Charakteristische Hinweise erhält man demgemaß aus den IR-Absorptionen der $Ni(CO)_2$-Gruppierung (Tabelle4).

Tabelle 4

CO-, NiC-Valenzfrequenzen und Ni-C-O-Deformationsfrequenzen nickelhaltiger Spiroheterocyclen in cm^{-1}.

Zuordnung	Ni-P-Spiro-undecan	Ni-As-Spiro-undecan	Ni-P-Sn-Spiro-heptan
ν CO*	2008 st(A_1) 1950sst(B_2)	2008 st(A_1) 1947sst(B_2)	2062 m(B_2) 2000 st,b(E)
ν NiC**	460 Sch 428 Sch	470 Sch 437 Sch	448 st 418 Sch
δ Ni-C-O**	492 m 377 s 354 s	505 m 378 m 371 m 360 m-st 357 m-st	501 m-st 360 m

Abkürzungen wie in Tabelle 1

* Aufnahme : $CHCl_3$ - Lösung

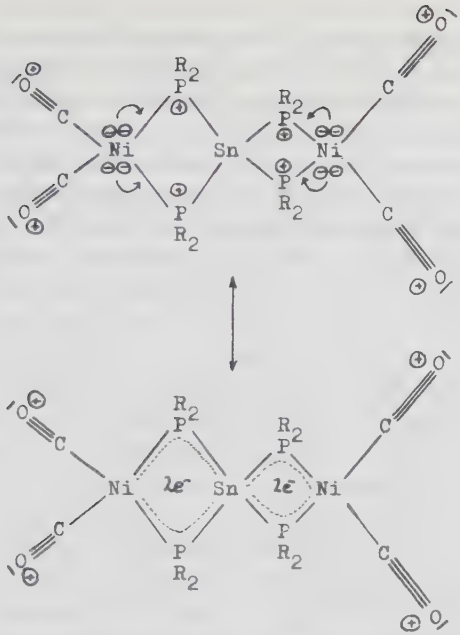
** Aufnahme : Nujol - Suspension

In den Heterospiroundecanen geben die nicht miteinander koppelnden $P_2Ni(CO)_2$-Gruppen entsprechend ihrer C_{2v}-Symmetrie und der dadurch bedingten gewellten Struktur des Ringsystems wieder Anlaß zu 2νCO (A_1,B_2), 2νNiC (A_1,B_2) und 3δNi-C-O (A_1,B_1,B_2). Wie schon in den vorhergehenden Fällen wird der intensitätsstärksten Bande immer die asymmetrische B-Schwingung zugeordnet. Eine Rassenzuordnung auf Grund der Intensitätsverhältnisse im Bereich der νNiC- und

δNi-C-O-Schwingungen ist nicht eindeutig möglich, da die gefundenen Frequenzen häufig Schultern oder Nebenbanden anderer intensitätsstarker Absorptionen sind. Außerdem sind wieder Kopplungseffekte zwischen beiden Schwingungsarten möglich. Für das nickelhaltige Heterospiroheptansystem folgt aus dem IR-Spektrum wieder eine Struktur mit ebenen aufeinander senkrecht stehenden Vierringen. Wie bei dem homologen Eisenspiroheterocyclus sind auch hier die νSnP (besser νRingschwingung) um ca. 120 cm^{-1} nach kürzeren Wellen verschoben [436/427st(E), 476m-st(B_2)]. Der für die Eisenverbindung postulierte erhöhte π-Elektronenanteil in dem Vierringsystem läßt sich hier auch anschaulich durch die gegenüber den nickelhaltigen Undecansystemen gefundene Farbvertiefung von farblos nach hellgrün nachweisen. Beim Eisen konnte dieser optische Beweis nicht geführt werden, da das eisenhaltige Spiroundecansystem auf Grund der $Fe(NO)_2$-Gruppe schon von Natur aus eine dunkelrote Farbe besitzt. Weiterhin sind auch die νCO im Vergleich zu den nickelhaltigen Spiroundecanen extrem kurzwellig und die νNiC sehr langwellig verschoben. Daraus muß gefolgert werden, daß das Ringsystem auf die d-Elektronen des Nickels eine größere Acceptorwirkung ausübt als die CO-Substituenten. Demgemäß besitzt das Vierringsystem eine größere Elektronendichte, was wiederum für die Sn-P-Ni-Bindungen erhöhte Doppelbindungsanteile bedingt. In Übereinstimmung mit diesen Vorstellungen sind auch diese Ringschwingungen ("νSn-P") stark nach kurzen Wellen verschoben. Eine relativ mittel bis starke Absorption bei 315 cm^{-1} läßt vermuten, daß es sich hier wohl um eine Ni-P-Valenzschwingung handelt. Wenn man berücksichtigt, daß Ni-P-Bindungen mit geringer π-Elektronendichte für derartige disubstituierte Nickelcarbonyle um etwa 200 cm^{-1} absorbieren [33], so steht der gefundene Wert ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den Vorstellungen von einer erhöhten π-Elektronendichte in dem spirocyclisch verknüpften Vierringsystem. In allen Spiroheterocyclen weisen die in Tabelle 4 aufgeführten Absorptionen die für disubstituierte Nickelcarbonyle typischen Lagen auf. Die schon in den voranstehenden Kapiteln erwähnten Frequenzgänge werden auch hier beobachtet.

---

33) W.F.Edgell u. M.P.Dunkle, Inorg.Chem. 4, 1629 (1965).

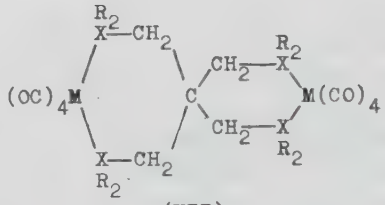


Die Bindungsverhältnisse in diesem spirocyclischem System werden am besten durch die mesomere Form (b) beschrieben.

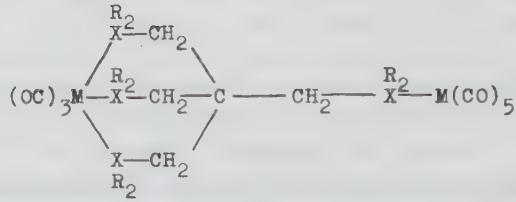
4. Chrom-, molybdän- und wolframhaltige Spiroheterocyclen

Da bei den bisherigen Reaktionen die tetratertiären Phosphine und Arsine immer nur mit solchen Reaktionspartnern umgesetzt wurden, die maximal nur zwei Koordinationsstellen anzubieten hatten, konnten sich schließlich nur die erwarteten spiroheterocyclischen Verbindungen bilden. An dieser Stelle muß aber auch darauf hingewiesen werden, daß grundsätzlich diese vierzähnigen Liganden auch noch die Möglichkeit besitzen gleichzeitig ein- und dreizähnig zu wirken. Derartige Möglichkeiten werden wie Venanzi [5] an verschiedenen anderen mehrzähnigen Liganden gezeigt hat allerdings sehr selten ausgenützt. Dies dürfte darin begründet sein, daß die tetratertiären Phosphine und Arsine als zweimal zweizähnige Liganden einen größeren Chelateffekt erreichen als wenn sie gleichzeitig ein- und dreizähnig wirken. Um aber nun doch zu prüfen ob Tetrakis-(diphenylphosphinomethyl)-methan, Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan und Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan bevorzugt als zweimal zweizähnige und nicht als gleichzeitig

drei- und einzähnige Liganden reagieren, erschien es sinnvoll sie mit den Hexacarbonylen der 6. Nebengruppe, $M(CO)_6$ (M=Cr,Mo,W), umzusetzen. Es lassen sich nämlich in diesen Hexacarbonylen relativ leicht ein, zwei und drei Moleküle CO durch Triorganophosphine und -arsine substituieren [34]. Mit Hilfe IR-spektroskopischer Untersuchungen sollte dann eine eindeutige Charakterisierung der zu erwartenden Verbindungstypen (XII u. XIII)(hier nur die sich von den Neopentanderivaten ableitenden Verbindungstypen gezeichnet) möglich sein.



(XII)



(XIII)

(M=Cr,Mo,W; X=P,As; R=C_6H_5)

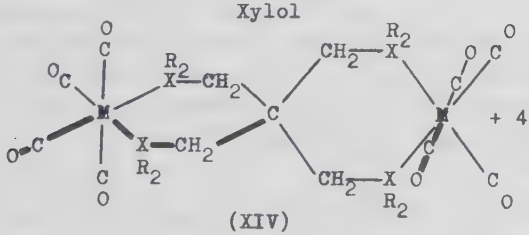
a) Umsetzung von Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl mit Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan und Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan

Erhitzt man Chrom- bzw. Molybdän- oder Wolframhexacarbonyl ($M(CO)_6$; M=Cr,Mo,W) mit Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan [35] und Tetrakis(diphenylarsino-

34) F.A.Cotton, Inorg.Chem. 3, 702 (1964) u. die dort cit. Lit..
35) J.Ellermann u. K.Dorn, J.Organometal.Chem. 6, 157 (1966).

methyl)-methan [12] im Molverhältnis 2 : 1, in Benzol oder Xylol gelöst, im Einschlußrohr 3 - 4 Tage auf 150 - 160°, so entsteht unter Freisetzung von annähernd 2 Mol CO/Mol Hexacarbonyl eine Lösung, die beim Chrom gelb bis grün, beim Molybdän und Wolfram farblos ist. Durch Fällung mit Petroläther können aus den jeweiligen Lösungen die entsprechenden Reaktionsprodukte im Falle der Umsetzungen mit dem Phosphorliganden in nahezu quantitativer, bei Umsetzungen mit dem Arsinliganden in ca. 60%iger Ausbeute isoliert werden. Aus Molekulargewichtsbestimmungen und den analytischen Ergebnissen folgt, daß es sich bei ihnen entweder um 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,3,3,3,9,9,9,9 - octacarbonyl - 2,4,8,10 - tetraphospha (bzw.-arsa) - 3,9 - di-(chroma bzw. molybdäna oder wolframa) - spiro[5,5]undecan, entsprechend dem Verbindungstyp (XII) oder um das isomere 2,2,6,6,7,7 - Hexaphenyl - 4 - pentacarbonylchrom(bzw. molybdän oder wolfram) - diphenylphosphino(bzw.-arsino) - methyl - 2,6,7 - triphospha(bzw.-arsa) - bicyclo[2,2,2] - octan, gemäß Verbindungstyp (XIII) handeln kann. Die Bildung von Monosubstitutionsprodukten, wie $C[CH_2P(C_6H_5)_2\text{-}M(CO)_5]_4$, scheidet auf Grund der bei den Reaktionen entwickelten Gasmengen aus. Da die isolierten Reaktionsprodukte sich unter dem Mikroskop als einheitliche Kristalle (Nadeln - Stäbchen) erweisen, erscheint das Vorliegen von Gemischen aus den Verbindungstypen (XII) und (XIII) unwahrscheinlich. Zum gleichen Ergebnis führen auch die IR-spektroskopischen Untersuchungen, die, wie später ausführlich erläutert, ergeben haben, daß es sich, mit Ausnahme der Wolfram-Kohlenoxid-Arsen-Verbindung, immer um die spirocyclischen Verbindungen vom Typ (XII) handelt. Demgemäß lautet die allgemeine Reaktionsgleichung:

$$2\ M(CO)_6 + C(CH_2XR_2)_4 \xrightarrow[\text{Benzol bzw. Xylol}]{150\text{-}160^\circ}$$



$$+\ 4\ CO \qquad (14)$$

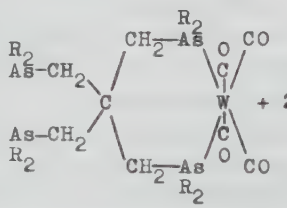
(XIV)

(M=Cr,Mo,W bei X=P; M=Cr,Mo bei X=As; $R=C_6H_5$)

Der zu erwartende Diamagnetismus wurde bei M=Cr, X=P,As überprüft [27].

Überraschenderweise reagiert Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan unter den oben genannten Bedingungen mit Wolframhexacarbonyl weder zu einem Spiran vom Typ (XII) noch zu einer Verbindung entsprechend dem Typ (XIII). In diesem ausgesprochenen Sonderfall wirkt Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan nur als einmal zweizähniger Ligand und man gelangt zu einem zweifach substituierten, diamagnetischen [27] $W(CO)_6$-Derivat, nämlich dem farblosen, kristallinen 4,4 - Bis(diphenylarsinomethyl) - 2,2,6,6 - tetraphenyl - 1,1,1,1 - tetracarbonyl - 2,6 - diarsa - 1 - wolframa - cyclohexan (XV) [12]:

$$W(CO)_6 + C(CH_2AsR_2)_4 \xrightarrow[\text{Benzol bzw. Xylol}]{150\text{-}160^\circ}$$



$$+ 2\ CO \qquad (17)$$

(XV)

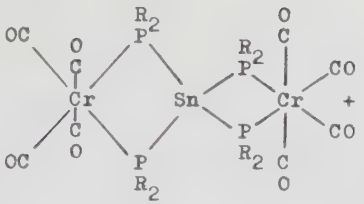
($R=C_6H_5$)

Auch Venanzi [5] konnte schon verschiedentlich zeigen, daß mehrzähnige, speziell arsenhaltige Komplexliganden, nicht immer ihre gesamten Koordinationsfähigkeiten ausnützen.

b) Umsetzungen von Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl mit Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan [27]

Erhitzt man $Cr(CO)_6$ mit Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan im Einschlußrohr 3-4 Tage auf 150-160°, so entsteht unter Freisetzung von CO in nur 5-10%iger Ausbeute das schwach grüne, kristalline 1,1,3,3,5,5,7,7 - Octaphenyl - 2,2,2,2 - 6,6,6,6 -octacarbonyl - 1,3,5,7 - tetraphospha - 2,6 - dichroma - 4 - stanna - spiro[3,3]heptan (XVI) :

$$2\ Cr(CO)_6 + Sn(PR_2)_4 \xrightarrow[\text{Benzol}]{150\text{–}160^\circ}$$



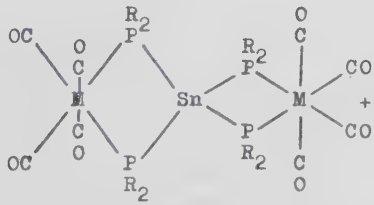
$$+ 4\ CO \qquad (18)$$

(XVI)

$(R=C_6H_5)$

Versuche durch Zusammenschmelzen der Komponenten im Vakuum die Ausbeute der spiroheterocyclischen Verbindung zu erhöhen scheiterten am Heraussublimieren des $Cr(CO)_6$ aus dem Reaktionsgemisch. Jedoch kann dieses Verfahren für die Darstellung der entsprechenden molybdän- und wolframhaltigen Spiroheterocyclen mit Erfolg angewandt werden, welche in benzolischer Phase auch nur in geringer Ausbeute zugänglich sind. Schmilzt man nämlich $Mo(CO)_6$ bzw. $W(CO)_6$ mit $Sn\left[P(C_6H_5)_2\right]_4$ im Molverhältnis 2 : 1, im Einschlußrohr bei 150–160°, so gelangt man unter Freisetzung von nahezu 2 Mol CO/Mol Hexacarbonyl zu rotbraunen bzw. leuchtend roten, kristallinen Substanzen, welche sich aus Aethanol gut umkristallisieren lassen. Auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen und Analysen steht fest, daß es sich hierbei nur um 1,1,3,3,5,5,7,7'-Octaphenyl - 2,2,2,2,6,6,6,6 - octacarbonyl - 1,3,5,7 - tetraphospha - 2,6 - dimolybdäna(bzw. -wolframa) - 4 - stanna - spiro[3,3]heptan (XVII) handeln kann.

$$2\ M(CO)_6 + Sn(PR_2)_4 \xrightarrow[\text{Schmelze}]{150\text{–}160^\circ}$$



$$+ 4\ CO \qquad (19)$$

(XVII)

(M=Mo,W; $R=C_6H_5$)

Der für die Verbindungen zu erwartende Diamagnetismus wurde im Falle des molybdänhaltigen Spiroheterocycluses überprüft [27].

c) IR-Spektren und Strukturen

Die für die Strukturbestimmung wichtigen Absorptionen der $X_2M(CO)_4$-Gruppe wurden von den anderen Ring- und Substituentenschwingungen ausgesondert und finden sich in Tabelle 5 zusammengestellt.

Betrachtungen an Stereomodellen haben ergeben, daß in den Bicyclooctanderivaten vom Typ (XIII) und in den spiroheterocyclischen Komplexen vom Typ (XII) infolge der gewinkelten Ringsysteme die sechsfach koordinierten Metalle IR-spektroskopisch wieder weitgehend als isolierte, nicht mehr miteinander koppelnde, Oktaeder zu behandeln sind. Da $C[CH_2X(C_6H_5)_2]_4$ (X=P,As) und auch $Sn[P(C_6H_5)_2]_4$ auf Grund ihres räumlichen Baus mehrzähnig nur cis-konfigurierend wirken können, sollten Verbindungen vom Typ (XIII) ein IR-Spektrum geben, das sowohl einem $M(CO)_5XR_2R'$ (R=Aryl; R'=Alkyl; M=Cr,Mo,W; X=P,As) als auch einem cis-$M(CO)_3(XR_2R')_3$ entspricht. Für $M(CO)_5XR_2R'$ (Punktgruppe C_{4v}) sind im Bereich der CO-Valenzschwingungen vier Absorptionen der Rassen A'(2), B_1 und E, für cis-$M(CO)_3(XR_2R')_3$ (Punktgruppe C_{3v}) zwei der Rassen A_1 und E zu erwarten. Ihre Lagen können aus zahlreichen Literaturdaten [4)33)] ungefähr abgeschätzt werden: $M(CO)_5XPR_2R'$ (cm^{-1}) : 2080-2070 (A_1), 1990-1980 (B_1), 1950 (u.U. 2 Banden; A_1,E); cis-$M(CO)_3(XR_2R')_3$ (cm^{-1}) : 1930-1905 (A_1), 1835-1830 (E). Die beobachteten Spektren entsprechen nun diesen Erwartungen nicht, vielmehr zeigen sie große Ähnlichkeit mit denen der Verbindungen cis-$M(CO)_4C_2H_4[P(C_6H_5)_2]_2$ [4)36)37)] [$\nu CO(cm^{-1})$: 220-210 (A_1), 1920-1910 (A_1), 1910-1900 (B_1), 1875 (B_2)]. Die Bildung von Verbindungen des Typs (XIII) kann somit ausgeschlossen werden.

Für die in die spiroheterocyclischen Undecansysteme eingebauten nicht miteinander koppelnden, oktaedrischen cis-$M(CO)_4X_2$-Gruppen (Punktgruppe C_{2v}) sind im IR-Spektrum vier CO- und vier MC-Valenzschwingungen (νCO u.νMC) der Rassen $A_1(2)$, B_1 und B_2; sechs M-C-O-Deformationsschwingungen (δM-C-O) der Rassen $A_1(2)$, $B_1(2)$ und $B_2(2)$ zu erwarten. Die gefundenen Frequenzen (Tabelle 5) stimmen mit den Erwartungen für Verbindungen vom Typ (XII) sehr gut überein. Bei

36) D.M.Adams, J.chem.Soc. (London) 1964, 1771.

37) R.Poilblanc u. M.Bigorgne, Bull.Soc.Chim.France 1962,1301.

Tabelle 5

CO- und MC-Valenzschwingungen bzw. M-C-O-Deformationsschwingungen chrom-, molybdän- und wolframhaltiger Spiroheterocyclen in cm^{-1}.

Zuordnung	Cr-P-Spiro-undecan	Mo-P-Spiro-undecan	W-P-Spiro-undecan	Cr-As-Spiro-undecan	Mo-As-Spiro-undecan	W-As-cyclo-hexan	Cr-Sn-P-Spiro-heptan	Mo-Sn-P-Spiro-heptan	W-Sn-P-Spiro-heptan
ν CO*:									
A_1 trans	2007st	2019st	2016sst	2009st	2023st	2019m	2017m-st	2033m-st	2032st,b
A_1 cis	1928m	1937m	1943m 1928m	1922st	1941sst	1934sst	1936st	1985m	2001s-m,b
B_1 trans	1897sst	1907st	1899sst	1897sst	1908m-st	1898m-st	1913sst	1968st	1954sst,b
B_2 cis	1888Sch	1871s-m	1860m	1881Sch	1845st	1844st	1905Sch	1925m	1890s-m,b
ν MC**	505m	452s	463s	479s-m 474Sch	468s	462s-m	508m	442s-m	459s
		432s	450s	458s-m	456s	455s-m	472s	438m	438s
	433s	412st	420s-m	433s	444s	444s	437s-m	420m	418m
	420s-m	379m-st	390m	422s	409m	408m	418s-m	393m	383m
δ M-C-O**	672st	618m	601st	682st	626m-st	621stSch	691st 669st	596m-st	596m-st
	663Sch	611st	579sst	673stSch	619m-st	616st	657sst	583sst	581Sch 573sst
	644sst	584sst	564m-st	649sst	590st	588sst	640st	572sst	558st 552Sch
	638st	572sst 558Sch	553s 546Sch	638mSch	579m	576st	636Sch	563sst 542Sch	544Sch 538Sch
	591m		536s	556m	526m	534m	561m-st	487st	484m
	551s	490s-m	527s	512m	517m-st	514m	518s-m	482st	479Sch

Abkürzungen wie in Tabelle 1

* Aufnahme : $CHCl_3$ - Lösung

** Aufnahme : Nujol - Suspension

den in Nujol und KBr aufgenommenen Spektren (700-250cm^{-1}) lassen sich, wie eingangs schon erwähnt, Kristalleffekte nicht ausschließen. Demgemäß wird verschiedentlich auch eine über die Erwartung hinausgehende Bandenzahl beobachtet. Umgekehrt muß jedoch auch die Möglichkeit einkalkuliert werden, daß Banden nicht beobachtet werden und die richtige Anzahl durch Effekte im kristallinen Zustand vorgetäuscht wird. Weiterhin wird in Lösung einmal für eine spiroheterocyclische Wolframverbindung eine Aufspaltung der νCO bei 1930 cm^{-1} beobachtet. Eine erhöhte Lösungsmittelempfindlichkeit der CO-Valenzschwingungen wurde manchmal auch an einigen diarsinsubstituierten Metallcarbonylen von Chrom, Molybdän und Wolfram festgestellt [38]. Sie nimmt allgemein mit erhöhter $\tilde{\pi}$-Elektronenrückbindung vom Metall zur CO-Gruppe zu [39]. Berücksichtigt man die bekannte Tatsache, daß Molybdän und Wolfram in ihren chemischen Eigenschaften sehr ähnlich sind und sich hierin deutlich von ihrem Homologen Chrom abheben, so ist der in der Tabelle 5 beobachtete Sprung im Gang der Frequenzen verständlich. Allgemein kann jedoch festgestellt werden, daß die CO-Valenzfrequenzen, speziell vom Molybdän zum Wolfram hin nach längeren Wellen verschoben werden, was partiell auf eine erhöhte $\tilde{\pi}$-Elektronenrückbindung vom Metall zur CO-Gruppe zurückgeführt werden kann. Desnalb sollte nach M-C≡O ⟷ M=C=O die M-C-Bindung verstärkt, und damit die νMC nach höheren Frequenzen verschoben gefunden werden. Tatsächlich kann dieser Frequenzverlauf auch beim Übergang vom Molybdän zum Wolfram häufig festgestellt werden, obwohl die gegenüber Molybdän erhöhte Masse des Wolframs auch eine Verschiebung nach niedrigeren Frequenzen und damit eine teilweise Kompensation des Effektes erwarten läßt. Dieser Masseneffekt wird besonders beim Übergang vom Chrom zum Molybdän deutlich.

Da die MC-Valenz- und M-C-O-Deformationsschwingungen in einem sehr engen Frequenzbereich zwischen 675 und 375 cm^{-1}

---

38) C.C.Barraclough, J.Lewis u. R.S.Nyholm, J.chem.Soc. 1961, 2582.

39) W.Beck u. K.Lottes, Z.Naturforschg. 19b, 987 (1964).

auftreten, sind auch hier Kopplungen zwischen beiden Schwingungsarten gleicher Symmetrierassen noch möglich. Für die Zuordnung der Banden darf jedoch davon ausgegangen werden, daß die Deformationsschwingungen die intensitätsstärksten Banden zwischen 675 und 550 cm^{-1} darstellen. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache ergibt sich für die spiroheterocyclischen Komplexe, daß die νMC unter den δ M-C-O zu liegen kommen. Da Phosphor eine mit Chlor vergleichbare Masse hat, kann für die MP-Valenzschwingungen in grober Näherung eine ähnliche Lage angenommen werden wie sie für MCl-Valenzschwingungen in Metallcarbonylhalogenverbindungen [40] beobachtet wurden. Dies würde bedeuten, daß sie ungefähr zwischen 200 und 300 cm^{-1} auftreten sollten. Die in den IR-Spektren der oben genannten Komplexe bei ca. 300 - 350 cm^{-1} neu auftretenden sehr schwachen Banden können vielleicht den νMP zugeordnet werden. Ihr Angrenzen an den Bereich der νMC läßt für die M-P-Bindung einen gewissen π-Bindungsanteil erwarten. Demgemäß sind die Metalle auch in diesen spiroheterocyclischen Ringen vollkommen homöopolar, durch π-Bindungsanteile verstärkt, gebunden. In Übereinstimmung mit diesen Bindungsvorstellungen sind diese Spiroheterocyclen trotz ihres hohen Molekulargewichtes noch in weitgehend unpolaren Lösungsmitteln, wie z.B. Benzol, gut löslich.

Es ist nun auffallend, daß die chrom-, molybdän- und wolframhaltigen Spiroheptane zahlenmäßig nahezu gleichviele Absorptionen geben (Tabelle 5). Dies läßt vermuten, daß infolge der sehr dicht das Spiroheptangerüst umgebenden Phenylringe die CO-Gruppen aus ihren streng oktaedrischen Positionen etwas "herausgedrückt" werden.

Wie schon beim nickelhaltigen Heterospiroheptan beobachtet, treten auch hier die νCO im Verhältnis zu den Spiroundecanderivaten relativ kurzwellig auf. Die νMC sind demgemäß besonders nach langen Wellen verschoben. Da weiterhin die Sn-P-M-Ringschwingungen ("νSnP") wieder nach kurzen Wellen verschoben sind, kann für das spirocyclisch verknüpfte Vierringsystem wieder eine erhöhte π-Elektronendichte abgeleitet werden. Dieser Sachverhalt kommt speziell in der Farbigkeit der molybdän- (braun) und wolframhaltigen (leuchtend rot) Spiroheptane zum Ausdruck. Die entsprechenden metallhaltigen Spiroundecanderivate sind dagegen farblos.

---

40) M.A.Bennett u. R.J.H.Clark, J.chem.Soc. 1964, 5560.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

Allgemeine Vorbemerkungen

1. Arbeitsmethodik

Sämtliche Versuche wurden unter peinlichem Ausschluß von Luftsauerstoff und Feuchtigkeit in reinem Stickstoff durchgeführt. Der Stickstoff wird mit einem Katalysator [41] bei ca. 70° vorgereinigt, mit einer $CrSO_4$-Lösung feingereinigt und anschließend mit konz. H_2SO_4, KOH und P_2O_5 getrocknet. Als Reaktionsgefäße dienten Schlenkrohre mit seitlich angesetztem Hahn und abschmelzbare Einschlußrohre aus dickwandigem Glas. Fritten, Schütteltrichter, Kolben, Einfüllstücke und sonstige Arbeitsgefäße waren ebenfalls mit seitlich angesetzten Hahnen versehen. Durch mehrmaliges Evakuieren und Spülen mit gereinigtem Stickstoff werden die Reaktionsgefäße sauerstofffrei gemacht.

2. Darstellung der Ausgangssubstanzen

Pentaerythrit-tetrabromid wurde gemäß Literaturangaben [15], Kobaltnitrosyltricarbonyl nach der von F.Seel schon früher [42] beschriebenen und neuerdings verbesserten Methode [43] dargestellt. Eisendinitrosyldicarbonyl gewinnt man gemäß der von G.Brauer [43] beschriebenen Methode. Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan ist nach M.Schmidt et.al. [13] zugänglich. Die Hexacarbonyle von Chrom [44], Molybdän [45] und Wolfram [45] werden bei hohen Drucken und erhöhten Temperaturen gewonnen. Nickeltetracarbonyl, Eisen-

---

41) Katalysator zur Reinigung von Gasen, Hersteller: Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen/Rh.

42) Z.anorg.allg.Chem. 269, 40 (1952).

43) G.Brauer, Handbuch der präp.anorg.Chemie II. Band, 2. Auflage, F.Enke Stuttgart, 1962, S.1523-1524.

44) W.Hafner, Dissertation TH München (1956).

45) D.T.Hurd, Inorg.Syntheses Vol. 5, 135 (1957).

pentacarbonyl und Tripnenylphosphin wurden in freundlicher Weise von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen, zur Verfügung gestellt.

Sämtliche Lösungsmittel waren sorgfältig absolutiert, destilliert und stickstoffgesättigt.

3. Bemerkungen zur Analyse

Die Verbindungen wurden entweder mit Hilfe eines Gemisches aus Natriumperoxid-Glykol in einer Parrbombe oder durch mehrmaliges Abrauchen mit konz. H_2SO_4-Perhydrol aufgeschlossen. Phosphor wurde als $Mg_2P_2O_7$, Kobalt als $Co(C_5H_5N)_4(SCN)_2$, Molybdän und Wolfram als Oxinat ausgewogen, Eisen mit n/10-Dichromatlösung, Arsen mit n/10 Bromatlösung und Chrom jodometrisch mit n/10 Natriumthiosulfatlösung bestimmt, Nickel wie üblich mit Diacetyldioxim gefällt. Die Analyse von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff erfolgt nach den Methoden der Mikroelementaranalyse.

Das bei den Reaktionen entstandene Kohlenmonoxid wurde mit Hilfe einer Töpler-Pumpe aufgefangen.

4. Bemerkung zu den Messungen

Leitfähigkeitsmessungen wurden in einem graduierten Gefäß mit zwei Platinelektroden vorgenommen, welches die Einführung von Substanz und Lösungsmittel im Stickstoffgegenstrom gestattet. Die spiroheterocyclischen Verbindungen zeigen keine Leitfähigkeiten wie es auch zu erwarten ist.

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Spektralphotometer IR-7 der Firma Beckman Instruments mit NaCl-Vorzerlegungsprisma; für den langwelligen IR-Bereich (unter 700 cm^{-1}) wurde eine CsJ-Austauschoptik verwendet. Für Routinemessungen diente ein Spektralphotometer Infracord Modell 137 b der Firma Perkin-Elmer. Sämtliche Molekulargewichtsbestimmungen wurden mit einem Osmometer der Firma Hewlett-Packard (Model Mechrolab) vorgenommen.

Der Diamagnetismus der Verbindungen konnte aus der Lage der NMR-Signale nach H.P.Fritz und K.E.Schwarzhans [27] festgestellt werden.

I. Darstellung tetratiärer Phosphine und Arsine

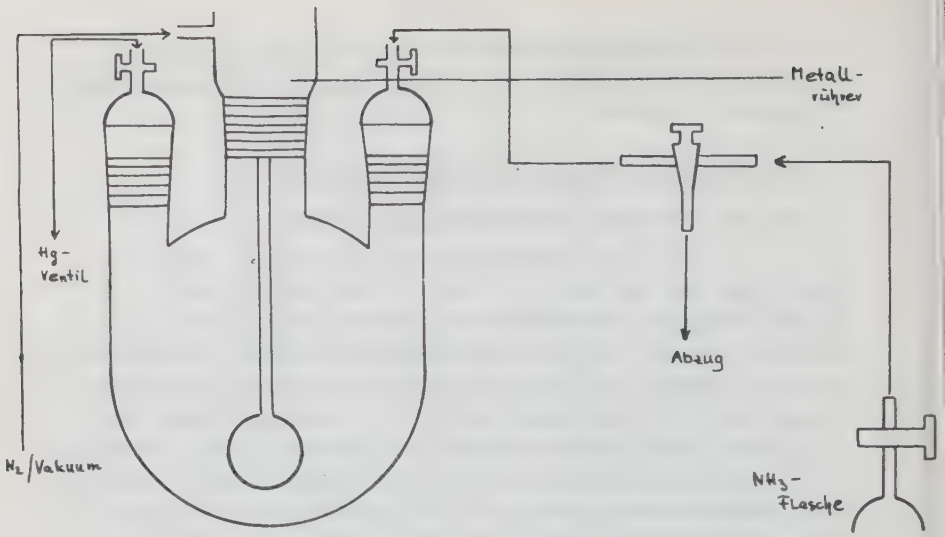
1. Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan

4,6 g (200 mMol) Natrium werden unter absolutem Feuchtigkeitsausschluß in einem 1 l-Dreihalskolben in 500 ml flüssigem Ammoniak unter starkem Rühren gelöst und langsam mit 26,2 g (100 mMol) Triphenylphosphin zu Natriumdiphenylphosphid umgesetzt. Das gleichzeitig gebildete Natriumphenyl und Natriumamid zersetzt man anschließend mit 9,8 g (100 mMol) Ammoniumbromid. Zur orangefarbenen Lösung von Natriumdiphenylphosphid in flüssigem Ammoniak tropft man innerhalb ca. 10 Minuten 9,7 g (25 mMol) in 50 - 100 ml THF gelöstes Pentaerythrittetrabromid. Nach Abdampfen des Ammoniaks bei Raumtemperatur (ca. 15 Stunden) erhitzt man das Reaktionsgemisch zur vollständigen Umsetzung mit weiteren 250 ml Tetrahydrofuran 8 Stunden unter Rückfluß. Anschließend wird die gelbe Lösung mit 250 ml Wasser und 100 ml Aether versetzt, die ätherische Phase abgetrennt und das Lösungsmittel abdestilliert. Das meist gummiartig anfallende Rohprodukt wird aus etwa 50 ml absolutem Aethanol umkristallisiert, durch eine G3-Fritte abgesaugt und i.Hochvak. getrocknet. Die so erhaltenen weißen Nadeln sind in aromatischen und halogenierten Kohlenwasserstoffen gut, in Alkoholen mäßig, in Aceton schlecht und in aliphatischen Kohlenwasserstoffen nahezu unlöslich. Die Verbindung ist im kristallinen Zustand kaum luftempfindlich und schmilzt zwischen 176 und 178°. Die Ausbeute beträgt ca. 55 % d.Theorie.

$C_{53}H_{48}P_4$ (808,9)

Ber.: C 78,60 H 6,06 P 15,34
Gef.: C 78,08 H 6,31 P 15,64

Mol.-Gew.: 799,6 (osometr. in Benzol)



2. Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan

30,6 g (100 mMol) Triphenylarsin werden langsam unter starkem Rühren zu einer mit Aethanol/Trockeneis gekühlten Lösung von 4,6 g (200 mMol) Natrium in 500 ml flüssigem Ammoniak (1 l-Dreihalskolben) gegeben. Gleichzeitig gebildetes Natriumdiphenylarsenid und Natriumphenyl werden durch Zugabe von 9,6 g (100 mMol) Ammoniumbromid zerstört. Zu der roten Lösung von Natriumdiphenylarsenid in Ammoniak tropft man dann 9,7 g (25 mMol) in 100 ml Tetrahydrofuran gelöstes Pentaerythrittetrabromid. Nach Abdampfen des Ammoniaks bei Raumtemperatur (ca. 15 Stunden) erhalt man einen schmutzig-dunkelroten Rückstand, der mit weiteren 200 ml Tetrahydrofuran 2 Tage unter Rückfluß erhitzt wird. Die sich daraus ergebende schmutzig-braune Lösung versetzt man mit 250 ml Wasser und 100 ml Aether und trennt die gelb-braune organische Phase ab. Nach Abdestillation des Lösungsmittels bleibt eine dunkelrote, gummiartige Masse zurück. Man erhitzt sie 20 Minuten in etwa 50 ml absolutem Aethanol unter Rückfluß, filtriert durch eine G5-Fritte und trocknet i.Hochvak.. Die weiße, nadelförmig-kristalline Substanz ist in THF, $CHCl_3$ sehr gut, in CCl_4 und Benzol gut, in Aceton und Aethanol mäßig löslich, praktisch unlöslich in Aether, Cyclohexan, Dimethylformamid und aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

FP.: klare Schmelze ab 173°C. Die Ausbeute beträgt ca. 40% der Theorie.

$C_{53}H_{48}As_4$ (984,6)

Ber.: C 64,66 H 4,97 As 30,43
Gef.: C 64,66 H 5,01 As 30,65

Mol.-Gew.: 1035 (osmometr. in Benzol)

II. Über spiroheterocyclische Metallverbindungen

1. Darstellung eisennaltiger Spiroheterocyclen

a) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,3,9,9 - tetranitrosyl - 2,4,8,10 - tetraphospha - 3,9 - diferra - spiro[5,5]undecan

Erwärmt man 2 g (11,6 mMol) Eisendinitrosyldicarbonyl und 1 g (1,2 mMol) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-metnan, in 30 ml Benzol gelöst, im Einschlußrohr 3-4 Tage auf 47°C, so entsteht eine dunkelrote Lösung. Man versetzt mit 30 ml Petrolaether, filtriert (G3), löst das abgesaugte Produkt nochmals in ca. 30 ml Benzol, fällt abermals mit 30 ml Petrolaether und trocknet die abgesaugte (G3) Substanz i. Hochvak.. Man erhält auf diese Weise dunkelrote, nadelförmige Kristalle, welche in aromatischen Kohlenwasserstoffen und $CHCl_3$ sehr gut, in CCl_4 und Aceton gut, in Petrolaether, Cyclohexan und Alkoholen nahezu unlöslich sind. FP.: ab 215°C Aufschmelzen unter Zersetzung. Die Ausbeute beträgt ca. 95% der Theorie.

$C_{53}H_{48}Fe_2N_4O_4P_4$ (1040,6)

Ber.: C 61,20 H 4,66 Fe 10,65 N 5,39 P 11,88
Gef.: C 60,93 H 4,71 Fe 10,10 N 5,45 P 11,48

Mol.-Gew.: 1008 (osmometr. in Benzol)

Leitfähigkeit: Aceton, 25°C, $v = 294\ l \cdot Mol^{-1}$,
$\mu = 0{,}6\ \Omega^{-1} cm^2\ Mol^{-1}$

b) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,3,9,9 - tetranitrosyl - 2,4,8,10 - tetraarsa - 3,9 - diferra - spiro[5,5]undecan

In Analogie zu obiger Umsetzung werden 2 g (11,6 mMol) Eisendinitrosyldicarbonyl mit 1 g (1,02 mMol) Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan im Einschlußrohr, in 30 ml Benzol gelöst, bei 47°C 3-4 Tage erwärmt. Man fällt die isolierte Substanz um, trocknet i. Hochvak. und gelangt schließlich zu roten, nadelförmigen Kristallen, welche in $CHCl_3$ sehr gut, in Benzol, THF und Aceton gut, in Diaethylaether, Aethanol und aliphatischen Kohlenwasserstoffen praktisch unlöslich sind. FP.: Zusammensintern ab 240°C ohne zu schmelzen, gleichzeitig einsetzende Dunkelfärbung. Die Ausbeute beträgt ca. 90% der Theorie. Die Verbindung ist diamagnetisch [27].

$C_{53}H_{48}Fe_2N_4O_4As_4$ (1216,3)

Ber.:	C 52,40	H 4,03	Fe 9,26	N 4,61	As 24,64
Gef.:	C 53,16	H 3,24	Fe 8,98	N 5,15	As 24,75

Mol.-Gew.: 1280 (osmometr. in Benzol)

c) 1,1,3,3,5,5,7,7 - Octaphenyl - 2,2,6,6 - tetranitrosyl - 1,3,5,7 - tetraphospha - 2,6 - diferra - 4 - stanna - spiro[3,3]heptan

Man erwärmt 859 mg (1 mMol) Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan mit 1 - 2 g (5,82-11,62 mMol) Eisendinitrosyldicarbonyl, in 30 ml Benzol gelöst, im Einschlußrohr 3-4 Tage auf 47°C. Anschließend wird die Lösung mit 30 ml Petrolaether versetzt, abfiltriert (G3) und das zunächst entstandene Tetrakis-(dinitrosyl-carbonyl-eisen-diphenylphosphino)-stannan i. Hochvak. getrocknet.

1,435 g (1 mMol) dieser roten, kristallinen Substanz werden mit weiteren 859 mg (1 mMol) Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan im Einschlußrohr bei 150°C, 12 Stunden, geschmolzen. Unter Freisetzung von 87,5 ml (reduziert auf Normalbedingungen) CO (3,91 mMol CO/mMol Monosubstitutionsprodukt IV) entsteht eine dunkelrote Schmelze, welche mit 20 ml Benzol leicht er-

wärmt und anschließend mit 20 ml Petrolaether versetzt wird. Man filtriert (G3), trocknet i. Hochvak. und erhält schließlich dunkelrote Kristalle, die in CCl_4, CH_2Cl_2, Benzol, Aceton und THF mäßig löslich, in Aethanol, Petrolaether, Diaethylaether und Hexan praktisch unlöslich sind. FP.: Zuerst Farbänderung nach dunkelbraun, ab 312°C schmelzen unter Zersetzung. Die Ausbeute beträgt ca. 90% der Theorie.

$C_{48}H_{40}Fe_2Sn\,N_4O_4P_4$ (1091,2)

Ber.:	C 52,84	H 3,67	Fe 10,24	N 5,14	P 11,36
Gef.:	C 52,57	H 3,62	Fe 10,69	N 5,44	P 11,37

Mol.-Gew.: 1154 (osmometr. in Benzol)

2. Darstellung von kobalthaltigen Spiroheterocyclen

a) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,9 - dinitrosyl - 3,9 - dicarbonyl - 2,4,8,10 - tetraphospha - 3,9 - dikobalta - spiro[5,5]undecan

Erwärmt man 2 g (11,7 mMol) Kobaltnitrosyltricarbonyl mit 1 g (1,2 mMol) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan, in 30 ml Benzol gelöst, im Einschlußrohr 3-4 Tage auf 47°C, so entsteht eine klare, tiefrote Lösung. Man fällt die Verbindung mit 30 ml Petrolaether aus, filtriert (G3) die Substanz ab und trocknet i. Hochvak.. Die erhaltenen tiefroten Kristalle lösen sich gut in aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aceton, kaum in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen. FP.: Zersetzung oberhalb 190°C. Die Ausbeute beträgt ca. 90% der Theorie.

$C_{55}H_{48}Co_2N_2O_4P_4$ (1042,8)

Ber.:	C 63,27	H 4,64	Co 11,28	N 2,68	P 12,18
Gef.:	C 63,38	H 4,58	Co 11,15	N 2,70	P 11,78

Mol.-Gew.: 1131 (osmometr. in Benzol)

b) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,9 - dinitrosyl - 3,9 - dicarbonyl - 2,4,8,10 - tetraarsa - 3,9 - dikobalta - spiro[5,5]undecan

Wie unter 2a eingehender beschrieben setzt man 2 g (11,7 mMol) Kobaltnitrosyltricarbonyl und 985 mg (1 mMol) Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan, in 30 ml Benzol gelöst, im Einschlußrohr bei 47°C, um. Man gelangt schließlich zu einer orange-roten, kristallinen Substanz, welche sich sehr gut in Benzol, THF, Aceton, $CHCl_3$, mäßig in CCl_4 und praktisch kaum in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen löst. FP.: Aufschmelzen ab 154°C unter Zersetzung und Gasentwicklung. Die Ausbeute beträgt ca. 90% der Theorie.

$C_{55}H_{48}Co_2N_2O_4As_4$ (1218,5)

Ber.:	C 54,22	H 4,06	Co 9,68	N 2,53	As 24,59
Gef.:	C 54,44	H 4,03	Co 9,97	N 2,93	As 23,95

Mol.-Gew.: 1272 (osmometr. in Benzol)

c) 1,1,3,3,5,5,7,7 - Octaphenyl - 2,6 dinitrosyl - 2,6 - dicarbonyl - 1,3,5,7 - tetraphospha - 2,6 - dikobalta - 4 - stanna - spiro[3,3]heptan

Erhitzt man 859 mg (1 mMol) Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan mit ca. 2 g (11,7 mMol) Kobaltnitrosyltricarbonyl, in 30 ml Benzol gelöst, im Einschlußrohr 4 Tage auf 47°C, versetzt anschließend mit 30 ml Petrolaether, filtriert (G3) und trocknet i. Hochvak., so gelangt man schließlich zu rotem, kristallinem Tetrakis(nitrosyl-dicarbonyl-kobalt-diphenylphosphino)-stannan.

1,439 g (1 mMol) dieser Verbindung (VII) werden mit 859 mg (1 mMol) Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan im Einschlußrohr bei 150°C, 12 Stunden, geschmolzen. Unter Eliminierung von 88,7 ml (reduziert auf Normalbedingungen) CO (3,96 mMol CO/mMol Monosubstitutionsprodukt VII) entsteht eine dunkelbraune Schmelze. Nach dem Erkalten erwärmt man

den Schmelzkuchen mit ca. 5 ml Benzol, filtriert (G3) und trocknet i. Hochvak.. Die entstandenen dunkelroten Kristalle lösen sich mäßig gut in Benzol, Aceton, $CHCl_3$, CH_2Cl_2 und sind praktisch unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen. FP.: Zusammensintern ab 305°C ohne zu schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 90% der Theorie.

$C_{50}H_{40}Co_2SnN_2O_4P_4$ (1093,4)

Ber.:	C 54,93	H 3,69	Co 10,78	N 2,56	P 11,33
Gef.:	C 54,77	H 3,88	Co 10,82	N 2,63	P 11,38

Mol.-Gew.: Nicht meßbar, da die Substanz zu schlecht löslich ist.

3. Darstellung nickelhaltiger Spiroheterocyclen

a) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,3,9,9 - tetracarbonyl - 2,4,8,10 - tetraphospha - 3,9 - dinickela - spiro[5,5]undecan

Bringt man ca. 500 mg (3 mMol) Nickeltetracarbonyl mit 809 mg (1 mMol) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan, im Schlenkrohr in 20 ml Benzol gelöst, bei Raumtemperatur zur Reaktion, so setzt bereits nach wenigen Minuten eine leichte Gasentwicklung ein. Lösungsmittel und nicht umgesetztes Nickeltetracarbonyl werden nach 15 Stunden i. Hochvak. abgezogen und der nicht einheitliche schmutzig - weiße Rückstand 20 Minuten mit 25 ml Aethanol unter Rückfluß erhitzt. Die abfiltrierte (G3), mit wenig Aethanol gewaschene und i. Hochvak. getrocknete, weiße, kristalline Substanz löst sich gut in Trichloraethylen, Aceton und Benzol, ist weniger gut löslich in CCl_4 und nahezu unlöslich in Diaethylaether, Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. FP.: Ab 140°C Gelbfärbung, bei 205°C Schmelzen unter Zersetzung. Die Ausbeute beträgt ca. 80% der Theorie.

$C_{57}H_{48}Ni_2O_4P_4$ (1038,3)

Ber.: C 65,87 H 4,66 Ni 11,30 P 11,92
Gef.: C 65,77 H 4,41 Ni 11,17 P 11,95

Mol.-Gew.: 973 (osmometr. in Benzol)

b) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,3,9,9 - tetracarbonyl - 2,4,8,10 - tetraarsa - 3,9 - diniccela - spiro[5,5]undecan

In Analogie zur voranstehenden Versuchsbeschreibung werden ca. 500 mg (3 mMol) Nickeltetracarbonyl und 985 mg (1 mMol) Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan im Schlenkrohr, in 20 ml Benzol gelöst und bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Man erhält schließlich unter Gasentwicklung (CO) eine weiße, kristalline Substanz, welche in Benzol, THF und Aceton gut, in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen nahezu unlöslich ist. FP.: Ab 150°C Gelbfärbung und langsam beginnende Zersetzung. Die Ausbeute beträgt ca. 80% der Theorie. Die Verbindung ist diamagnetisch [27].

$C_{57}H_{48}Ni_2O_4As_4$ (1214,0)

Ber.: C 56,39 H 3,99 Ni 9,68 As 24,68
Gef.: C 56,40 H 3,38 Ni 9,99 As 25,01

Mol.-Gew.: 1204 (osmometr. in Benzol)

c) 1,1,3,3,5,5,7,7 - Octaphenyl - 2,2,6,6 - tetracarbonyl - 1,3,5,7 - tetraphospha - 2,6 - diniccela - 4 - stanna - spiro[3,3]heptan

Unter gleichen Bedingungen wie oben setzt man ca. 500 mg (3 mMol) Nickeltetracarbonyl und 859 mg (1 mMol) Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan um. Nach 15 Stunden bilden sich unter CO-Entwicklung schwach grüne, würfelförmige Kristalle, welche nur mit Petrolaether gewaschen werden müssen. Sie sind gut löslich in Aceton, Benzol, THF und $CHCl_3$, praktisch unlöslich in aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen. FP.: Zersetzung ab 160°C.

$C_{57}H_{40}Ni_2SnO_4P_4$ (1088,9)

Ber.: Ni 10,78 P 11,38
Gef.: Ni 10,52 P 11,95

Mol.-Gew.: 1015 (osmometr. in Benzol)

4. Darstellung chrom-, molybdän- und wolframhaltiger Spiroheterocyclen

a) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,3,3,3,9,9,9,9 - octacarbonyl - 2,4,8,10 - tetraphospha - 3,9 - dichroma - spiro[5,5]undecan

Zur Darstellung dieser Verbindung werden 440 mg (2 mMol) Chromhexacarbonyl und 809 mg (1mMol) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan, in 30 ml Benzol gelöst, im Einschlußrohr 4 Tage auf 150 - 160°C erhitzt. Unter Freisetzung von 88,8 ml (reduziert auf Normalbedingungen) CO (1,98 mMol CO/mMol $Cr(CO)_6$) entsteht eine gelbe Lösung, die filtriert (G3) und mit ca. 30 ml Petrolaether versetzt wird. Die ausfallende gelb-grüne Substanz wird aus wenig Aceton umkristallisiert. Sie ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen und $CHCl_3$ sehr gut, in Aceton und Trichloraethylen gut, in CCl_4 und CS_2 mäßig löslich, praktisch kaum in Petrolaether, Diaethylaether und Alkoholen. FP.: Farbänderung ab 180°C mit beginnender Zersetzung, die bei 235°C vollständig ist. Die Ausbeute betrug ca. 95% der Theorie. Die Verbindung ist diamagnetisch [27].

$C_{61}H_{48}Cr_2O_8P_4$ (1137,5)

Ber.: C 64,25 H 4,32 Cr 9,22 P 10,78
Gef.: C 63,86 H 3,81 Cr 9,20 P 10,78

Mol.-Gew.: 1110 (osmometr. in Benzol)

b) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,3,3,3,9,9,9,9 - octacarbonyl - 2,4,8,10 - tetraphospha - 3,9 - dimolybdäna - spiro[5,5]undecan

wird unter vollkommen analogen Bedingungen wie oben durch Umsetzung von 530 mg (2 mMol) Molybdänhexacarbonyl und 809 mg (1 mMol) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan dargestellt. Die Lösung blieb während der Reaktion farblos. Das in Freiheit gesetzte CO-Volumen betrug, reduziert auf Normalbedingungen, 90,5 ml (2,0 mMol CO/mMol $Mo(CO)_6$). Die mit 30 ml Petrolaether gefällte und aus wenig Aceton umkristallisierte Substanz bildet schöne, farblose Kristalle (Stäbchenform). Sie ist in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Trichloraethylen und $CHCl_3$ gut, in CCl_4 und CS_2 kaum, in Petrolaether, Diaethylaether und Alkoholen nahezu unlöslich. FP.: Zersetzung oberhalb 180°C. Die Ausbeute beträgt ca. 95% der Theorie.

$C_{61}H_{48}Mo_2O_8P_4$ (1225,4)

Ber.:	C 59,75	H 3,99	Mo 15,65	P 10,08
Gef.:	C 59,82	H 4,07	Mo 15,43	P 10,26

Mol.-Gew.: 1249 (osmometr. in Benzol)

c) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,3,3,3,9,9,9,9 - octacarbonyl - 2,4,8,10 - tetraphospha - 3,9 - diwolframa - spiro[5,5]undecan

Zur Darstellung werden 705 mg (2 mMol) Wolframhexacarbonyl und 809 mg (1 mMol) Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan, in 30 ml Benzol gelöst, im Einschlußrohr 4 Tage auf 150 - 160°C erhitzt. Das bei der Reaktion entbundene CO-Volumen betrug, reduziert auf Normalbedingungen, 87,1 ml (1,94 mMol CO/mMol $W(CO)_6$). Aus der filtrierten (G3), farblosen Lösung wird die Substanz durch langsames Zufließen von Petrolaether gefällt und aus wenig Aceton umkristallisiert. Das gewünschte Produkt fällt in kleinen Nadeln an, die sich in aromatischen Kohlenwasserstoffen, Aceton, Trichloraethylen und $CHCl_3$ gut, in CCl_4 und CS_2 wenig, in

Petrolaether, Diaethylaether und Alkoholen kaum lösen. FP.: Zersetzung ab 235°C. Die Ausbeute betrug ca. 95% der Theorie.

$C_{61}H_{48}W_2O_8P_4$ (1401,2)

Ber.:	C 52,22	H 3,48	W 26,20	P 8,85
Gef.:	C 52,64	H 3,02	W 26,35	P 8,85

Mol.-Gew.: 1328 (osmometr. in Benzol)

d) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,3,3,3,9,9,9,9 - octacarbonyl - 2,4,8,10 - tetraarsa - 3,9 - dichroma - spiro[5,5]undecan

Erhitzt man 440 mg (2 mMol) Chromhexacarbonyl mit 985 mg (1 mMol) Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan, in 30 ml Xylol bzw. Benzol gelöst, im Einschlußrohr 3 Tage bei 150 - 160°C, so verändert sich die ursprünglich farblose Lösung nach leicht gelb-grün. Man filtriert (G3) und versetzt mit 30 ml Petrolaether. Die abgesaugte (G3-Fritte) Substanz wird aus wenig Aceton oder Aethanol umkristallisiert, mit etwas Benzol gewaschen und i. Hochvak. getrocknet. Die farblose, kristalline Substanz löst sich gut in THF, Benzol, $CHCl_3$ und Aceton, ist aber praktisch unlöslich in Diaethylaether, Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. FP.: Ab 230°C beginnende Schmelze unter Gasentwicklung und Zersetzung. Die Ausbeute beträgt ca. 60% der Theorie.

$C_{61}H_{48}Cr_2O_8As_4$ (1312,7)

Ber.:	C 55,82	H 3,69	Cr 7,95	As 22,83
Gef.:	C 55,68	H 3,11	Cr 8,38	As 23,31

Mol.-Gew.: 1274 (osmometr. in Benzol)

e) 2,2,4,4,8,8,10,10 - Octaphenyl - 3,3,3,3,9,9,9,9 - octacarbonyl - 2,4,8,10 - tetraarsa - 3,9 - dimolybdäna - spiro[5,5]undecan,

wird entsprechend durch Umsetzung von 528 mg (2 mMol) Molybdänhexacarbonyl mit 985 mg (1 mMol) Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan dargestellt. Die aus der farblosen Lösung mit 30 ml Petrolaether gefällte, aus Aceton umkristallisierte und i. Hochvak. getrocknete farblose, kristalline Substanz ist gut löslich in THF, Benzol, Aceton und $CHCl_3$, praktisch unlöslich in Diaethylaether, Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. FP.: Aufschmelzen ab 250°C unter Gasentwicklung, Schwarzfärbung und Zersetzung. Die Ausbeute beträgt ca. 60% der Theorie.

$C_{61}H_{48}Mo_2O_8As_4$ (1400,6)

Ber.:	C 52,10	H 3,46	Mo 13,71	As 21,39
Gef.:	C 51,96	H 3,33	Mo 13,53	As 21,75

Mol.-Gew.: 1453 (osmometr. in Benzol)

f) 4,4 - Bis(diphenylarsinomethyl) - 2,2,6,6 - tetraphenyl - 1,1,1,1 - tetracarbonyl - 2,6 - diarsa - 1 - wolframa - cyclohexan

Zur Darstellung werden 705 mg (2 mMol) Wolframhexacarbonyl und 985 mg (1 mMol) Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan, in 30 ml Xylol bzw. Benzol gelöst, im Einschlußrohr 3 Tage auf 150 - 160°C erhitzt. Die farblose Lösung wird wie vorstehend aufgearbeitet und die erhaltene farblose, kristalline Substanz mehrfach aus Benzol/Petrolaether umgefällt, anschließend i. Hochvak. getrocknet. Sie ist gut löslich in Benzol, THF, Aceton und $CHCl_3$, kaum löslich in Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. FP.: Aufschmelzen unter Gasentwicklung ab 220°C. Die Ausbeute beträgt ca. 60% der Theorie. Die Verbindung ist diamagnetisch [27].

Auch beim Zusammenschmelzen der genannten Komponenten erhält man unter gleichen Bedingungen bei analoger

Aufarbeitungsweise die beschriebene Substanz.

$C_{57}H_{48}WO_4As_4$ (1280,6)

Ber.: C 53,40 H 3,78 As 23,40
Gef.: C 53,20 H 3,90 As 23,35

Mol.-Gew.: 1332 (osmometr. in Benzol)

g) 1,1,3,3,5,5,7,7 - Octaphenyl - 2,2,2,2,6,6,6,6 - octacarbonyl - 1,3,5,7 - tetraphospha - 2,6 - di-chroma - 4 - stanna - spiro[3,3]heptan

Erhitzt man 440 mg (2 mMol) Chromhexacarbonyl mit 859 mg (1 mMol) Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan, in 30 ml Xylol gelöst, im Einschlußrohr 3 Tage auf 150-160°C, so erhält man eine grüne, klare Lösung. Bei Zugabe von 30 ml Petrolaether fällt eine hellgrüne, kristalline Substanz aus, welche abfiltriert (G3) und verworfen wird. Zieht man anschließend vom erhaltenen Filtrat i. Hochvak. das Lösungsmittel ab, so bleibt ein zähes, gelbes Öl zurück, das in 10 ml Aceton gelöst und mit 10 ml Hexan versetzt wird. Die ausfallende hellgrüne, kristalline Substanz ist mäßig löslich in Benzol, Aceton, THF und $CHCl_3$, unlöslich in Diaethylaether und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. FP.: Zusammensintern ab 170°C und anschließende Schwarzfärbung. Die Ausbeute beträgt ca. 5 - 10% der Theorie.

$C_{56}H_{40}Cr_2SnO_8P_4$ (1187,6)

Ber.: C 56,63 H 3,39
Gef.: C 56,06 H 3,41

Eine Molekulargewichtsbestimmung der Substanz war wegen ihrer äußerst geringen Löslichkeit in allen organischen Lösungsmitteln nicht möglich.

h) 1,1,3,3,5,5,7,7 - Octaphenyl - 2,2,2,2,6,6,6,6 - octacarbonyl - 1,3,5,7 - tetraphospha - 2,6 - dimolybdäna - 4 - stanna - spiro[3,3]heptan

Schmilzt man 528 mg (2 mMol) Molybdänhexacarbonyl und 859 mg (1 mMol) Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan im Einschlußrohr 3 Tage bei 150 - 160°C, so erhält man unter Entbindung von 89,2 ml (reduziert auf Normalbedingungen) CO (1,98 mMol CO/mMol $Mo(CO)_6$) eine braune Schmelze. Anschließend kocht man die Substanz unter Rückfluß mit 20 ml Aethanol aus, filtriert sie (G3) ab und trocknet i. Hochvak.. Die kakao-braune, kristalline Verbindung ist mäßig löslich in Benzol, $CHCl_3$, Aceton und THF, praktisch unlöslich in Diaetnylaether, Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen. FP.: Ab 160°C beginnende Dunkelfärbung mit anschließendem Zusammensintern. Die Ausbeute beträgt ca. 90% der Theorie. Die Verbindung ist diamagnetisch [27].

$C_{56}H_{40}Mo_2SnO_8P_4$ (1275,4)

Ber.:	C 52,60	H 3,17	Mo 15,03	P 9,73
Gef.:	C 52,27	H 3,38	Mo 15,33	P 9,87

Mol.-Gew.: 1220 (osmometr. in THF)

i) 1,1,3,3,5,5,7,7 - Octaphenyl - 2,2,2,2,6,6,6,6 - octacarbonyl - 1,3,5,7 - tetraphospha - 2,6 - diwolframa - 4 - stanna - spiro[3,3]heptan

wird unter gleichen Bedingungen wie vorstehend durch Zusammenschmelzen von 705 mg (2 mMol) Wolframhexacarbonyl mit 859 mg (1 mMol) Tetrakis(diphenylphosphino)-stannan dargestellt. Unter Freisetzung von 86,5 ml (reduziert auf Normalbedingungen) CO (1,93 mMol CO/mMol $W(CO)_6$) bildet sich eine dunkelrote Schmelze. Nach Aufarbeitung derselben erhält man eine leuchtend rote, kristalline Substanz, die mäßig löslich in Benzol, THF, Aceton und $CHCl_3$, praktisch unlöslich in Diaethylaether, Alkoholen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen ist. FP.: Ab 160°C beginnende Schmelze, bei 220°C Gas-

entwicklung und anschließende Zersetzung. Die Ausbeute beträgt ca. 90% der Theorie.

$C_{56}H_{40}W_2SnO_8P_4$ (1451,3)

Ber.:	C 46,35	H 2,78	W 25,32	P 8,53
Gef.:	C 47,07	H 3,02	W 25,83	P 8,48

Mol.-Gew.: 1452 (osmometr. in THF)

ZUSAMMENFASSUNG

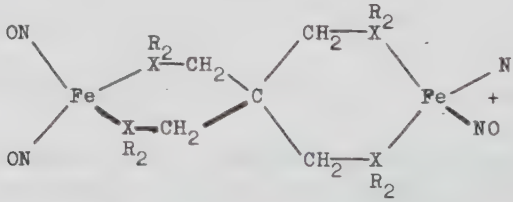
Mit der Darstellung von Tetrakis(diphenylphosphinomethyl)-methan, $C[CH_2P(C_6H_5)_2]_4$, und Tetrakis(diphenylarsinomethyl)-methan, $C[CH_2As(C_6H_5)_2]_4$,

$$C(CH_2Br)_4 + 4\ NaXR_2 \xrightarrow{fl.NH_3} C(CH_2XR_2)_4 + 4\ NaBr \qquad (1)$$

(X=P,As; R=C_6H_5)

konnten erstmals vierzähnige Komplexliganden zugänglich gemacht werden, die auf Grund ihres tetraedrischen Neopentangerüstes zur Entfaltung ihrer gesamten Koordinationsfähigkeit mindestens zwei Koordinationszentren benötigen. Demgemäß können sie mehrzähnig entweder als zweimal zweizähnige oder als gleichzeitig ein- und dreizähnige Liganden fungieren. Umsetzungen mit den Verbindungen $Fe(NO)_2(CO)_2$, $Co(NO)(CO)_3$ und $Ni(CO)_4$,

z.B: $2\ Fe(NO)_2(CO)_2 + C(CH_2XR_2)_4 \longrightarrow$

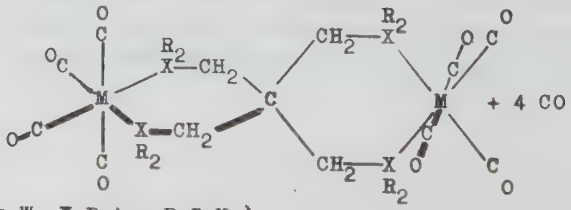


(2)

(X=P,As; R=C_6H_5. - An Stelle der $Fe(NO)_2$-Gruppen treten bei den entsprechenden Reaktionen mit $Co(NO)(CO)_3$ bzw. $Ni(CO)_4$ die isoelektronischen Co(NO)(CO)- bzw. $Ni(CO)_2$-Gruppen.)

und den Hexacarbonylen der 6.Nebengruppe, $M(CO)_6$ (M=Cr,Mo,W),

$2\ M(CO)_6 + C(CH_2XR_2)_4 \longrightarrow$



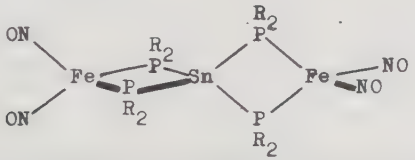
(3)

(M=Cr,Mo,W; X=P,As; R=C_6H_5)

zeigen, daß sie bevorzugt zweimal zweizähnig wirken und unter Ersatz von 2 Mol CO/Mol Metallnitrosylcarbonyl bzw. Metallcarbonyl zur Synthese spiroheterocyclischer Undecansysteme in besonderer Weise geeignet sind. Die Metalle sind im Falle der eisen-, kobalt- und nickelhaltigen Spiroheterocyclen tetraedrisch, in den chrom-, molybdän- und wolframhaltigen Spiroheterocyclen oktaedrisch koordiniert. Die Reaktionsverläufe werden weitgehend durch Messungen der in Freiheit gesetzten Gasmengen gesichert und die Verbindungen durch Analysen, Molekulargewichtsbestimmungen, IR-Spektren und zum Teil durch magnetische Messungen eindeutig charakterisiert. Auf Grund der IR-spektroskopischen Ergebnisse muß in den Heterospiroundecanen den spiro-verknüpften Sechsringen eine gewellte Struktur mit homöopolar gebundenen Metallen zugesprochen werden. Der homöopolare Charakter dieser Verbindungen wird auch durch Leitfähigkeitsmessungen gestützt.

Setzt man die genannten Metallnitrosylcarbonyle und Metallcarbonyle an Stelle von $C(CH_2XR_2)_4$ mit Tetrakis-(diphenylphosphino)-stannan, $Sn\left[P(C_6H_5)_2\right]_4$, um,

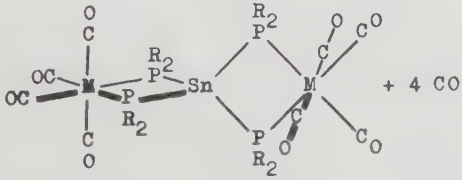
z.B: $2\ Fe(NO)_2(CO)_2 + Sn(PR_2)_4 \longrightarrow$



(4)

($R=C_6H_5$. - An Stelle der $Fe(NO)_2$-Gruppen treten bei den entsprechenden Reaktionen mit $Co(NO)(CO)_3$ bzw. $Ni(CO)_4$ die isoelektronischen $Co(NO)(CO)$- bzw. $Ni(CO)_2$-Gruppen.)

$2\ M(CO)_6 + Sn(PR_2)_4 \longrightarrow$



(5)

(M=Cr,Mo,W; $R=C_6H_5$)

so gelangt man schließlich zu kohlenstofffreien Heterospiroheptanen, in denen Eisen, Kobalt bzw. Nickel tetraedrisch, Chrom, Molybdän und Wolfram oktaedrisch koordiniert sind. Die Reaktionsabläufe werden durch Gasanalysen, die Verbindungen durch Analysen, Molekulargewichtsbestimmungen, IR-Spektren und zum Teil durch magnetische Messungen gesichert. Aus den IR-Spektren folgt, daß in den Heterospiroheptanen die spiroverknüpften Vierringe eben und homöopolar gebaut, und über sie in hohem Maße d-Elektronen der Übergangsmetalle delokalisiert sein müssen. Dementsprechend weisen alle Heterospiroheptane eine mehr oder minder tiefe Farbigkeit auf.

L e b e n s l a u f

Karlheinz D o r n ,

geboren am 10. Februar 1940 in Nürnberg
als Sohn des städt. Angestellten Karl Dorn und
dessen Ehefrau Else, geb. Raum.
Seit dem 20. Mai 1966 verheiratet.
Schulbildung und Studium:
1946 - 1950 Volksschule in Nürnberg
1950 - 1959 Dürer - Oberrealschule Nürnberg
Reifezeugnis dieser Schule vom Juni 1959.
Seit dem Wintersemester 1959/60 Studium der Chemie an
der Friedrich - Alexander - Universität Erlangen -
Nürnberg.
Diplomchemikervorexamen am 29. Mai 1962,
Diplomchemikerhauptexamen am 24. März 1965.
Seit dem 1. März 1964 wissenschaftliche Hilfskraft am
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Erlangen - Nürnberg.

BAMBERGER FOTODRUCK - Rudolf Rodenbusch